JUN 3 1930

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON
ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

7. BAND, HEFT 6

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Seite

Haruo Ootuka, Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$, $Na + HgBr_2$. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 10. 29) 407

Haruo Ootuka, Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 1. 30) 422

Hans Fromherz und *Wilhelm Menschick*, Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässerigen Lösungen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 3. 30) 439

J. Eggert und *F. Luft*, Zur Struktur der *B*-Cellulose. (Eingegangen am 11. 3. 30) 468

N. Semenoff, Zur Theorie der Kondensation und Adsorption. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 2. 30) 471

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Dan Rădulescu, V. Alexa und *F. Bărbulescu*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. IV. Bestimmung der Anzahl und der geometrischen Anordnung der Elektronen in einem Gemeinschaftsresonator. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 30.)

Dan Rădulescu und *A. Georgescu*, Beitrag zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. V. Faktoren, die die Verschmierung der charakteristischen Absorptionsbanden eines Gemeinschaftsresonators verursachen. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 30.)

Dan Rădulescu und *Vasile Alexa*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. VI. Über die chromophoren Eigenschaften der Nitrogruppe und die Struktur ihres Resonators. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 30.)

Dan Rădulescu und *Vasile Alexa*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. VII. Zur Polarität der Nitrogruppe in den organischen Verbindungen und zur Frage der Existenz der Metachinoide. (Vorläufige Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 30.)

F. Goldmann und *E. Rupp*, Passivierung von Metalloberflächen durch auftreffende Elektronen. (Mit Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 4. 30.)

E. H. Riesenfeld und *E. Wassmuth*, Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30.)

K. Clusius, K. Hiller und *J. V. Vaughen*, Über die spezifische Wärme des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° abs. aufwärts. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30.)

Willy M. Cohn und *Sibylle Tolksdorf*, Die Formen des Zirkondioxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 30.)

H. Beutler und *E. Rabinowitsch*, Über die Beziehungen zwischen Rotation, Wärmetönung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion bei chemischen Elementarprozessen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 30.)

Z. Bay und *W. Steiner*, Über die Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs. Nachweis seiner Bestandteile und Erzeugungsbedingungen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 4. 30.)

H. Klinkhardt und *W. Frankenburger*, Über die photochemisch sensibilisierte Oxydation des Wasserstoffs bei normaler Temperatur. (Eingegangen am 23. 4. 30.)

Werner Kuhn und *E. Braun*, Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 30.)

Gerhard Herzberg, Das Stickstoffisotop der Masse 15. (Eingegangen am 28. 4. 30.)

Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$, $Na + HgBr_2$.

Von

Haruo Ootuka.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 29.)

Die früheren Arbeiten über hochverdünnte Flammen von Na mit Cl_2, J_2 und $HgCl_2$ werden durch eine Untersuchung der Flammen von Na mit Br_2 und $HgBr_2$ ergänzt. Der früher angenommene Reaktionsmechanismus wird bestätigt.

Die vorliegende Mitteilung schliesst sich an frühere Arbeiten über das Verhalten hochverdünnter Flammen an. Sie liefert je ein weiteres Beispiel für die Typen I und II des Reaktions- und Leuchtmechanismus[1]).

Die $Na + Br_2$-Flamme.

Das entscheidende Merkmal des Typus I, der die Reaktion $Na + Br_2$ angehört, ist, dass in der primären Reaktion atomares Halogen entsteht und das Licht seinen Ursprung der Reaktion dieses atomaren Halogens mit dem Natriumdampf verdankt. Da atomares Halogen mit messbarer Geschwindigkeit nur mit dem molekularen Anteil des Natriumdampfes reagieren kann, so werden höchstens so viel Lichtquanten emittiert, als Halogenatome mit Natriummolekülen reagieren. Der Umfang dieser Reaktion wird wesentlich beeinträchtigt durch die Konkurrenz der Wandreaktion, welche die Halogenatome (ohne Lichterregung) mit Natriumatomen vereinigt.

Die Gesamtgestalt der Reaktion von $Na + Br_2$ sollte demnach sein:

Primärreaktion: I. $Na + Br_2 \rightarrow NaBr + Br$,

Sekundärreaktion:
IIa. $Na + Br \rightarrow NaBr$ an der Wand,
IIb. $Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$ im Gasraume.

Die Wärmetönungen der Reaktionen sind der Reihe nach:

I. 40·5 Kcal,
IIa. 86 „
IIb. 68 „ [2]).

[1]) M. Polanyi und G. Schay, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 36. 1928. [2]) Die Dissoziationswärme von Na_2 ist hier zu 18 kcal angenommen. Die Unterlagen hierfür werden weiter unten erörtert.

Man sieht es damit bestätigt, dass auch hier die Primärreaktion die *D*-Linie nicht anzuregen vermag, da hierzu (pro Mol gerechnet) 48·5 kcal nötig sind, wogegen sie nur 40·5 kcal liefert. Dagegen ist die energetische Bedingung für die Lichtanregung auch hier erfüllt bei der Reaktion IIb, und es kann diese daher auch hier als der lichtanregende Prozess betrachtet werden.

Für die Art, wie das Licht durch die Reaktion $Na_2 + Br$ erzeugt wird, gäbe es noch die zwei Möglichkeiten:

$$\text{Direkte Anregung:} \quad Na_2 + Br = NaBr + Na'$$

$$\text{Indirekte Anregung:} \quad \begin{cases} Na_2 + Br = NaBr' + Na \\ NaBr' + Na = NaBr + Na'. \end{cases}$$

Die Entscheidung ist (auf Grund spektroskopischer Beobachtungen, sowie der Auslöschung der Chemilumineszenz durch Stickstoff) im analogen Falle der Natrium-Chlorflamme zugunsten der indirekten Anregung getroffen worden und es ist anzunehmen, dass diese auch hier die wirksame ist[1]). Dieser Punkt ist in der vorliegenden Arbeit nicht näher geprüft worden.

Das wichtigste Kennzeichen des angenommenen Reaktionsmechanismus ist das Verhalten des Lichts bei Überhitzung der Flamme. Eine Erhitzung muss den molekularen Anteil des Natriumdampfes vermindern und somit die lichtanregende Gasreaktion $Na_2 + Br = NaBr + Na$ zugunsten der lichtlos verlaufenden Wandreaktion $Na + Br = NaBr$ schwächen. Da nach dem analogen Fall der Natrium-Chlorflamme zu schliessen, die Wandreaktion den überwiegenden Teil der Sekundärreaktion ausmacht und somit für die Grösse und Verteilung der stationären Konzentration an atomarem *Br* bestimmend ist, so ist die Lichtmenge (die von einer bestimmten Anzahl von in Reaktion tretenden Bromatomen bei gegebenem Natriumdampfdruck erzeugt wird) einfach proportional der Konzentration der Natriummoleküle. Die Abnahme der Lichtstärke bei Überhitzung der Lumineszenzflamme ist somit ein Mass für die Abnahme des molekularen Anteils im Natriumdampf und daher auch ein Mass für die Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle. Es ist $\frac{d \log L}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$, wenn L die Lichtstärke und Q die Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle bedeutet.

Nach diesem Prinzip ist die Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle aus der Abschwächung des Lichts durch Erhitzung der Leuchtzone

[1]) M. Polanyi und G. Schay, loc. cit., S. 42.

bei der Natrium-Chlorflamme bereits einmal eingehend untersucht worden[1]). Als Ergebnis fand man 18 ± 2 kcal. Einige Messungen, die an der zur Untersuchung weniger geeigneten $Na + J_2$-Flamme ausgeführt wurden[2]), ergaben im Mittel 16·5 kcal, was angesichts der ungünstigen Messbedingungen (geringe Lichtstärke) als ausreichende Übereinstimmung bewertet wurde.

Die Überhitzung der Natrium-Bromflamme ist in sechs unabhängigen Versuchen ausgeführt worden, indem wir die Temperatur zwischen den Grenzen 298° und 401° steigen und fallen liessen. Als Flammen wurden dabei, wie bei den früheren ähnlichen Versuchen auch diesmal Düsenflammen[3]) verwendet. Die in der Tabelle 1 verzeichneten Ergebnisse führen zu einer Dissoziationswärme 19 ± 1 kcal. Die Übereinstimmung mit dem aus der Natrium-Chlorflamme gewonnenen Wert ist durchaus befriedigend (der aus der $Na + J_2$-Flamme erschlossene kann als viel weniger zuverlässig beiseite gelassen werden). In Berücksichtigung beider Messreihen ist der wahrscheinlichste Wert für die Dissoziationswärme 18·5 kcal mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 1 kcal.

Tabelle 1. Bestimmung der Dissoziationswärme von Na_2 aus den Überhitzungsversuchen.

Versuchsreihe	Untere Temperatur (abs.)	Obere Temperatur (abs.)	Verhältnis der Lichtstärken	$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^4$	$\Delta \log L$	Q in kcal
1	576	674	1 : 0·092	2·51	1·04	19
		646	1 : 0·154	1·87	0·81	20
		606	1 : 0·456	0·85	0·34	18·5
2	571	593	1 : 0·574	0·63	0·24	18
		595	1 : 0·506	0·70	0·30	20
		598	1 : 0·487	0·79	0·31	18
					Mittel:	**19**

Der spektroskopische Befund, der sich aus der Bandenkonvergenzstelle ergab, war ursprünglich etwas von dem unseren abweichend, indem die Dissoziationswärme zu $23{\cdot}0 \pm 2{\cdot}5$ kcal herauskam[4]). Inzwischen hat jedoch eine Überprüfung durch Birge[5]) zu einem Wert von $19{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$ kcal geführt, der mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

[1]) M. Polanyi und G. Schay, loc. cit., S. 42. [2]) H. Ootuka und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 65. 1928. [3]) Bogdandy und Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**. 27. 1928. [4]) W. Loomis, Physic. Rev. **31**, 323. 1928. [5]) Mitgeteilt durch E. L. Kinsey, Nat. Acad. Science **15**, 40. 1929.

Nebst dem Verhalten bei der Überhitzung sind noch kennzeichnend für die Flammen vom Typus I der verhältnismässig starke Anstieg der Lichtausbeute bei wachsendem Partialdruck des Natriumdampfes und ausserdem die im Verhältnis zur Niederschlagszone verbreiterte Lichtzone der Düsenflamme.

Beide Eigenschaften hängen mit dem Charakter der Sekundärreaktion zusammen: Der starke Anstieg der Lichtausbeute ist durch das Anwachsen der Konzentration der Na_2-Moleküle im Natriumdampf verursacht. Die im Verhältnis zur Niederschlagszone ver-

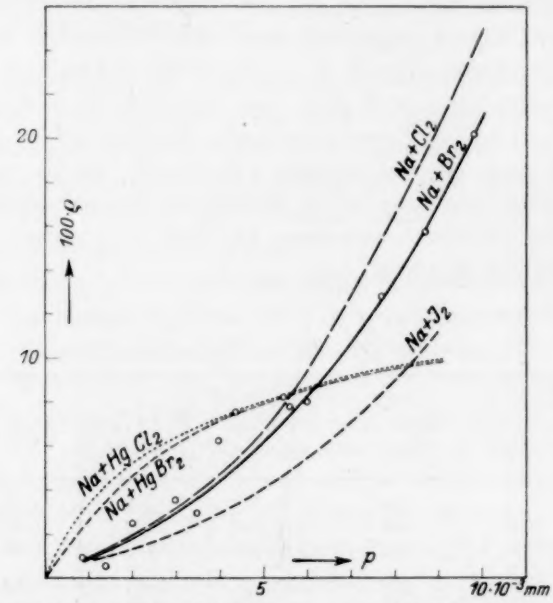

Fig. 1. Lichtausbeute (φ) in Abhängigkeit vom Partialdruck des Na-Dampfes.

breiterte Lichtzone wird dadurch bedingt, dass die das Licht erzeugenden Halogenatome mit dem atomaren Natriumdampf im Gasraum nicht reagieren können und sich daher im Rohre über wesentlich längere Strecken ausbreiten, als das in die Primärreaktion eintretende molekulare Halogen.

Bezüglich des ersten Punktes gibt die Fig. 1 das Resultat unserer Messungen wieder, die auch hier wieder, wie nicht anders möglich, an Düsenflammen ausgeführt wurden. Man sieht in Fig. 1, dass sich die Lichtausbeutekurve nach oben krümmt, ähnlich wie bei den zum gleichen Typus gehörigen Reaktionen Natrium+Chlor und Natrium

+ Jod (deren Kurven gestrichelt eingezeichnet sind) und in deutlicher Abweichung von den Kurven der Flammen Natrium + Sublimat und Natrium + Quecksilberbromid, die ebenfalls in der Figur stehen, jedoch erst später besprochen werden sollen.

Die Verteilung des Lichts und Niederschlags einer Düsenflamme findet sich in Fig. 2 an einem typischen Versuchsbeispiel veranschaulicht. Es ist zu bemerken, dass zwar die breitere Lichtverteilung zweifellos hervortritt (und besonders deutlich, wenn man die Fig. 5 heranzieht, die die Verteilung in der dem Typus II angehörigen $Na + HgBr_2$-Flamme wiedergibt), dass aber die Lichtverteilungskurve doch etwas schmaler erscheint als bei den früher geprüften Flammen $Na + Cl_2$ und $Na + J_2$[1]).

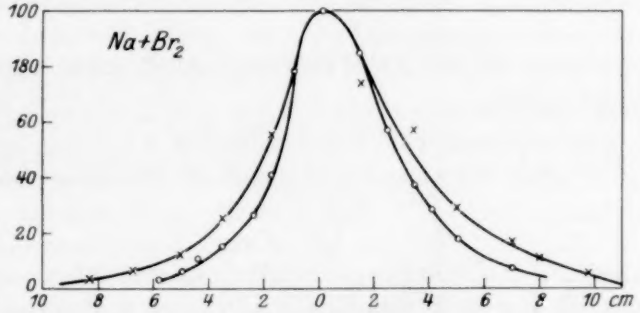

Fig. 2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme.
× Relative Lichtstärken. ○ Relative Niederschlagsmengen.

Über diese Besonderheit der $Na + Br_2$-Flamme wollen wir uns nicht allzusehr verbreiten, da wir nicht sicher sind, ob die Erscheinung nicht auf Störungen beruht, die dadurch entstehen können, dass das Brom schwerer vom Wasser zu befreien ist als Chlor und Jod[2]). Nur erwähnt sei, dass die kürzere Lichtzone einen verhältnismässig rascheren Verlauf der Reaktionen des atomaren Broms (Sekundärreaktionen) sowohl an der Wand als auch im Gasraum bedeutet, was aus den später mitzuteilenden Zahlen noch ersichtlich sein wird.

In quantitativer Hinsicht wurden unsere Versuche auf dieselbe Weise rechnerisch analysiert, wie dies zuerst von M. Polanyi und G. Schay für die Natrium- und Chlorflamme und nachher von G. Schay

[1]) M. Polanyi und G. Schay, loc. cit., Fig. 1. H. Ootuka und G. Schay, loc. cit., Fig. 2. [2]) Die Trocknung muss bei Brom mit P_2O_5 erfolgen, wogegen in den anderen Fällen eine scharfe Abfraktionierung durchführbar ist.

und dem Verfasser für die Natrium-Jodflamme geschehen ist. Wir wollen hier auf die nähere Erörterung der rechnerischen Grundlagen, die in diesen Arbeiten niedergelegt worden sind, verzichten und nur die Ergebnisse nebst ihrer Erläuterung mitteilen.

Man findet zunächst in der Tabelle 2 die quantitative Darstellung der Verteilungskurven des Luminescenzlichts. Die darin vorkommenden γ-Werte sind ein Mass für die Steilheit, mit der die Lichtkurve abfällt, wenn dieser Abfall gemäss einer Funktion $e^{-\gamma x}$ dargestellt wird. Ausserdem kommen in der Tabelle noch vor die prozentuale Lichtausbeute ϱ, der Druck p_1 des Natriumdampfes an der Düse, die Dissoziationskonstante $\varkappa$ der Na_2-Moleküle, der Querschnitt q, der Diffusionswiderstand im Rohre („Rohrwiderstand") K_3 [1]) und schliesslich das Produkt $k_2' c$, wo k_2' die Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion $Na_2 + Br$ bedeutet und c ein als „wahre Lichtausbeute" bezeichneter Faktor ist, der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein Elementarprozess

$$Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$$

zur Anregung eines Na-Atoms (und damit zur Emission eines Lichtquants) führt.

Tabelle 2. Auswertung der Messungen über die Lichtverteilung und die Ermittelung des Produkts $k_2' c$.

Nr.	γ	ϱ	p_1 in Bar	T abs.	$\varkappa$	q	K_3	$k_2' c$
80	0·28	2·8	4·6	573	$3 \cdot 10^3$	6·9	$1{\cdot}8 \cdot 10^5$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
81	0·36	0·5	2·1	558	$3 \cdot 10^3$	6·9	$1{\cdot}8 \cdot 10^5$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$
82	0·25	2·4	2·9	563	$3 \cdot 10^3$	6·9	$1{\cdot}8 \cdot 10^5$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
83	0·22	6·4	5·5	583	$3 \cdot 10^3$	6·9	$1{\cdot}8 \cdot 10^5$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$
							Mittel	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

Um nun die beiden Werte k_2' und c einzeln zu bestimmen, muss man auf die quantitative Deutung der Lichtausbeutekurve eingehen. Ganz roh erkennt man aus Fig. 1 zunächst, dass die „wahre Lichtausbeute" c jedenfalls höher als 0·2 sein muss, und zwar wesentlich höher, da bei $\varrho = 0{\cdot}2$ die Kurve noch im starken Ansteigen begriffen ist. Um weiter zu kommen, muss man versuchen, den möglichen Wert von c mit Hilfe einer theoretisch begründeten Extrapolation zwischen seinem unteren Grenzwert 0·2 und seinem äusserstenfalls möglichen

[1]) Vgl. H. Beutler und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 10. 1928.

oberen Grenzwert 1 noch etwas näher einzuschränken. Hierzu steht zur Verfügung der Ausdruck der Lichtausbeute[1]):

$$\frac{\varrho}{c-\varrho} = \frac{r \cdot k_2'}{2\, k_2'' z}\, p_1^{2-\omega}. \tag{1}$$

Die Grössen k_2'' und ω, die hier auftreten, beziehen sich auf die sekundäre Wandreaktion. Sie sind definiert durch die Annahme, dass der Umsatz an der Wand (u_2'') sich ergibt als Produkt der Oberfläche o der Längeneinheit, des Druckes (p_3) der Halogenatome, sowie der Geschwindigkeitskonstante k_2'' und einer gebrochenen Potenz p_1^{ω} des Natriumdampfdruckes:

$$u_2'' = o \cdot p_3\, k_2'' \cdot p_1^{\omega}. \tag{2}$$

Für die Bestimmung von c sind dabei nur die Bestandteile massgebend, die in der logarithmierten Gleichung

$$\log \frac{\varrho}{c-\varrho} = \text{const} + (2-\omega) \log p_1 \tag{3}$$

das variable Glied bilden. Die Versuchsergebnisse lassen sich an Hand dieser Gleichung am bequemsten mit $c = 1$ darstellen (Fig. 3), (wobei $\omega \sim 0{\cdot}4$ herauskommt). Dagegen versagt die Darstellung bereits sehr deutlich, wenn man $c = 0{\cdot}5$ einsetzt. Es ist also $0{\cdot}5 < c < 1$. Wahrscheinlich liegt der Wert in der Mitte zwischen den Grenzen, doch wollen wir, da dies nicht genau feststellbar ist, in der Folge abgerundet $c = 1$ setzen. Wir erhalten dann für k_2' (Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion $Na_2 + Br$) als Mittelwert $3{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$, wobei wir daran denken müssen, dass bei Annahme des niedrigst möglichen Wertes von c der Wert k_2' bis fast auf das Doppelte steigen würde.

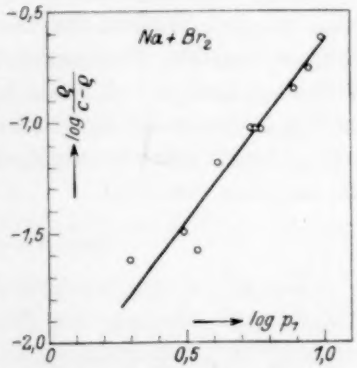

Fig. 3. Darstellung der Lichtausbeute gemäss Gleichung (3). (Wahre Lichtausbeute $c = 1$ angenommen.)

Führt man in Gleichung (1) $c = 1$ und $\omega = 0{\cdot}4$ ein, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Wandreaktion $k_2'' = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$. Damit sind die Konstanten der beiden sekundären Elementarprozesse abgeschätzt.

[1]) M. Polanyi und G. Schay, loc. cit., S. 53. Die dortige Formel ist etwas umgeformt worden.

Wir wollen diese nun noch mit den entsprechenden Konstanten der Reaktionen $Na+Cl_2$ und $Na+J_2$ vergleichen, mit der sie zusammen eine homologe Reihe bilden. Es ergibt sich das in der Tabelle 3 verzeichnete Bild.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Gas- und Wandreaktionen, sowie wahre Lichtausbeute bei den Natriumhalogenflammen.

	c	k_2' [1]	k_2'' [1]	k_2^*	k_2^{**}
Natrium + Chlor	0·7—1	$3\cdot10^{-7}$	$2{\cdot}5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
„ + Brom	0·5—1	$3\cdot10^{-7}$	$2{\cdot}5\cdot10^{-8}$	$7\cdot10^{-8}$	$1{\cdot}5\cdot10^{-7}$
„ + Jod	0·3—0·5	$5\cdot10^{-8}$	$4\cdot10^{-9}$	$5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$

Als k_2^* sind die Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die sich für die Stossausbeute 1 bei „normalem" gastheoretischem Querschnitt ergeben würden; k_2^{**} bedeuten die Konstanten der Wandreaktionen, die man unter der Annahme errechnet, dass jeder Stoss des Halogenatoms gegen die Wand zur Reaktion führt.

Man bemerkt, dass die Konstanten der $Na+Br_2$-Reaktion sehr nahe zu den Werten der $Na+Cl_2$-Reaktion und in grösserem Abstande von den Konstanten der $Na+J_2$-Reaktion stehen. Dieses Verhalten äussert sich schon in dem Verlauf der Lichtausbeutekurven in Fig. 1, und mag damit zusammenhängen, dass auch die Bildungswärme von $NaBr$ aus den Atomen viel näher zu jener von $NaCl$ liegt, als zu jener von NaJ.

Die $Na+HgBr_2$-Flamme.

Wir gehen nun über zur $Na+HgBr_2$-Flamme, die im Gegensatz zur $Na+Br_2$-Flamme die Merkmale einer Reaktion vom Typus II aufweist und sich demnach ähnlich verhält, wie die in einer früheren Arbeit untersuchte $Na+HgCl_2$-Flamme. Der grundsätzliche Unterschied von Typus II gegenüber Typus I beruht darauf, dass hier die Primärreaktion nicht freie Atome, sondern solche freie Radikale bildet, die eine sekundäre Gasreaktion mit dem atomaren Anteil des Natriumdampfes eingehen. Der Mechanismus ist demnach — am Beispiel der $Na+HgBr_2$-Reaktion dargestellt — wie folgt:

I. $Na+HgBr_2=NaBr+HgBr$ Primärreaktion,
II. $Na+HgBr\ =NaBr+Hg$ Sekundärreaktion.

[1]) Die k_1' und k_2'' sind mit der oberen Grenze von c berechnet.

Die Summe der Wärmetönungen von I und II beträgt (wenn man die Bildungswärme von gasförmigem $HgBr_2$ aus gasförmigen Hg und Br_2 zu 40 kcal ansetzt) 86 kcal. Es kann also nur die eine der beiden Reaktionen die zur Lichtanregung nötigen 48·5 kcal liefern.

Aus der von TERENIN entdeckten Fluorescenz der Quecksilberhalogenide erhält man für die Spaltungswärme

$$HgBr_2 \rightarrow HgBr + Br$$

den Wert 55 ± 5 kcal[1]). Unter Zugrundelegung des mittleren Wertes von 55 kcal erhält man als Wärmetönungen

für I. 31 kcal,
„ II. 55 „ .

Die Anregung des Lichts muss demnach so erfolgen, dass von den in der Sekundärreaktion

$$Na + HgBr \rightarrow NaBr' + Hg$$

freiwerdenden 55 kcal mindestens 48·5 kcal in das naszente $NaBr'$ übergehen, welches durch Zusammenstoss ein Na-Atom anregt:

$$NaBr' + Na = NaBr + Na'.$$

Wir untersuchen nun nacheinander die Merkmale, in denen sich die Flammen vom Typus II von den dem anderen Typus angehörigen unterscheiden, und zwar:

1. Das Verhalten des Lichts bei Überhitzung der Flamme.
2. Die Lichtausbeute in Abhängigkeit vom Natriumdampfdruck.
3. Die Verteilung von Licht und Niederschlag längs des Rohres.

1. Da im Reaktionsmechanismus des Typus II die Natriummoleküle keine Rolle spielen, würde es zu erwarten sein, dass die Überhitzung hier ohne jede Wirkung auf die Lichtemission bleibt. Unsere Messungen (die sich auch hier wiederum auf Düsenflammen beziehen) führten zu einem etwas abweichenden Resultat, indem das Licht zwar wenig, aber doch deutlich mit der Temperatur abnahm. Die Abnahme betrug bei einer Überhitzung von 115° etwa 15%, der Temperaturkoeffizient war also etwa 10mal kleiner als bei der $Na + Br_2$-Flamme. Die Erscheinung liegt also in einer anderen Grössenordnung, als der Überhitzungseffekt der Flammen vom Typus I und weist darauf hin, dass wir es hier mit einem Nebeneffekt zu tun haben, der

[1]) A. TERENIN, Verh. opt. Inst. Leningrad **4**, 40. 1928.

sich dem normalen Bild überlagert. Seine Ursache erblicken wir in der Dissoziation:

$$HgBr_2 \rightarrow Hg + Br_2,$$

der in dem fraglichen Druck- und Temperaturgebiet schon merklich ins Gewicht fallen kann. Der Dissoziationsvorgang würde zu einer Abschwächung des Lichts führen, da das abgespaltene Br_2 in der überhitzten Flamme nur wenig zur Lichtemission beitragen könnte. Bei der $Na + HgCl_2$-Flamme fehlt diese Wirkung der Überhitzung, weil $HgCl_2$ zufolge seiner grösseren Bildungswärme bei der Überhitzung nicht dissoziiert.

2. Die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck, die an einer Reihe von Düsenflammen untersucht wurde, findet sich in Fig. 4 eingetragen. Die Form dieser Abhängigkeit ist dieselbe, die für

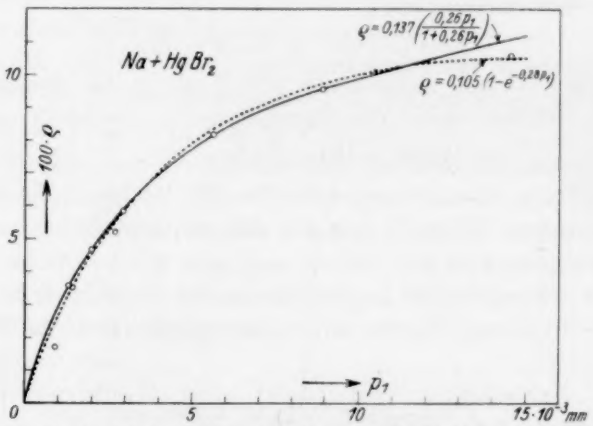

Fig. 4. Lichtausbeute (ϱ) in Abhängigkeit vom Partialdruck (p_1) des Natriumdampfes. Die beiden Kurven sind mit den beiden verschiedenen theoretischen Näherungsformeln (5) und (7) bestimmt.

$Na + HgCl_2$ in der früheren gemeinsam mit G. Schay ausgeführten Arbeit gefunden wurde. Als Erklärung für diese Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck wurde dort angenommen, dass bei niedrigen Natriumdrucken die aus der Sekundärreaktion herrührenden energiereichen $NaCl'$-Moleküle, die das Licht anzuregen vermögen, vielfach an die Wand gelangen, ohne mit Na-Atomen zusammenzustossen, was bei wachsendem Na-Druck immer seltener der Fall ist.

Es ist leicht, diese Vorstellung mit brauchbarer Annäherung auch quantitativ zu verifizieren. Man wird vom Nullpunkt an einen linearen Anstieg der Lichtausbeute mit dem Na-Druck erwarten und im

weiteren Verlauf ein Umbiegen der Kurve und asymptotische Annäherung derselben an den Grenzwert der Lichtausbeute, der erreicht wird, wenn kein $NaCl'$-Molekül mehr die Wand erreicht, ohne vorher ein Na-Atom zu treffen. Diesen Grenzwert nennen wir (wie früher) auch hier die „wahre Lichtausbeute" c. Eine zweite charakteristische Grösse der Kurve ist die Neigung der Initialtangente, die die (mittlere), auf die Druckeinheit des Na-Dampfes bezogene Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein $NaCl'$-Molekül auf ein Na-Atom stösst und dieses anregt. Sie ist also ein Produkt aus einer Zusammenstosswahrscheinlichkeit, die wir mit K^* bezeichnen wollen und der wahren Lichtausbeute c.

Die Schwierigkeit liegt in der Berechnung der Grösse K^*, welche aus dem Stossquerschnitt zu ermitteln wäre unter Berücksichtigung des Umstands, dass die $NaCl'$-Moleküle gleichmässig im ganzen Gasraum ihren Ursprung haben und von ihrer Ursprungsstelle nach allen möglichen Richtungen abfliegen, also sehr verschiedene Strecken bis zur Erreichung der Wand zurückzulegen haben.

Um diesen rechnerisch schwierigen Weg zu umgehen, ist in der früheren Arbeit die vereinfachende Annahme gemacht worden, dass die $NaCl'$-Moleküle den Gasraum gleichmässig erfüllen. Man kann dann die Wahrscheinlichkeit γ dafür, dass ein $NaCl'$ beim nächsten Stoss auf die Wand trifft, im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$, dass es beim nächsten Stoss gegen ein Na-Atom trifft, als Funktion des Natriumdruckes angeben. Man erhält (indem man an Stelle von K^* die analoge Konstante K einführt):

$$\frac{1-\gamma}{\gamma} = K p_1. \tag{4}$$

Die Lichtausbeute ist dann:

$$\varrho = c \frac{K p_1}{1 + K p_1}. \tag{5}$$

Die Darstellung unserer Versuche auf Grund dieser Gleichung (ausgezogene Kurve in Fig. 4) ergibt nahezu dieselben Konstanten, die sich aus der in ihrem Verlauf kaum verschiedenen Kurve der $Na + HgCl_2$-Flamme[1]) ergeben haben. Es wird $c = 0{\cdot}14$, $K = 0{\cdot}26$, während bei der $Na + HgCl_2$-Reaktion $c = 0{\cdot}11$ und $K = 0{\cdot}36$ gefunden wurde. Der Stossquerschnitt, der in K enthalten ist, beträgt demnach

[1]) H. Ootuka und G. Schay, loc. cit.

auch hier etwa das Doppelte des gastheoretischen Wertes. Bemerkt sei noch, dass die neue, auf $HgBr_2$ bezügliche Kurve experimentell besser belegt erscheint, als die in der früheren Arbeit enthaltene $HgCl_2$-Kurve. Deswegen kommt auch den neuen Konstanten $c = 0{\cdot}14$, $K = 0{\cdot}26$, ein erhöhtes Gewicht zu und es erscheint wahrscheinlich, dass die bei der analogen Reaktion $HgCl_2 + Na$ gewonnenen Konstanten in dem Sinne einer Annäherung an diese Werte zu berichtigen sind.

Die etwas rohe Betrachtungsweise, die dieser Rechnung zugrunde liegt, hat uns veranlasst, auch noch eine andere Form der Annäherung zu versuchen: Wir denken uns dabei alle $NaCl'$-Moleküle in der Rohrmitte entstehend und in ihrem Flug senkrecht auf die Wand gerichtet. Dann ist die Wahrscheinlichkeit γ' dafür, dass die Wand von einem $NaCl'$-Molekül ohne auf ein Na-Atom zu treffen, erreicht wird, gleich

$$\gamma' = e^{-K' p_1}, \tag{6}$$

worin die Konstante K' den Stossquerschnitt und den Rohrradius enthält. Die Lichtausbeute in Abhängigkeit von p_1 wird dann

$$\varrho = c(1 - e^{-K' p_1}). \tag{7}$$

Natürlich ist diese Annäherung nicht weniger roh, als die in den Gleichungen (2) und (3) versuchte, aber sie geht von einer extrem verschiedenen Vernachlässigung aus und es ist daher interessant, dass sie kein wesentlich anderes Resultat liefert als jene. Zunächst ist natürlich auch hier wiederum der Grenzwert von ϱ für $p_1 = \infty$ gleich c. Ferner ist, wie man sich durch Reihenentwicklung überzeugt, auch hier der Grenzwert von $\dfrac{d\varrho}{dp_1}$ für $p_1 = 0$ gleich der zweiten Konstante, die hier mit K' bezeichnet wurde.

Die numerischen Werte der Konstanten c und K' ergaben sich aus der in Fig. 4 gezeigten graphischen Darstellung (punktierte Kurve) zu $c = 0{\cdot}11$ und $K' = 0{\cdot}28$. Also praktisch dieselben Zahlen, die mit der Gleichung (3) gewonnen wurden.

Wir wollen noch die physikalische Bedeutung der Konstanten K und K' auf Grund der Voraussetzungen ihrer Definitionsgleichungen erörtern. Für die Bedeutung von K ist in der früheren Arbeit[1]) angegeben worden:

$$K = \frac{qZ}{\frac{o\bar{c}}{4}},$$

[1]) H. Ootuka und G. Schay, loc. cit., Gleichung (2); dort mit k bezeichnet.

worin die Buchstaben folgendes bezeichnen: q = Querschnitt des Rohres; Z = Anzahl der Stösse (pro Sekunde) von $NaBr'$ mit Na (reziproke Stosswahrscheinlichkeit); o = Oberfläche des Rohres pro Längeneinheit; $\bar{c}$ = Mittelwert der Geschwindigkeit der $NaBr'$-Moleküle. Diese Gleichung kann leicht auf folgende viel einfachere Form gebracht werden:

$$K = \frac{2r}{\lambda},$$

wo r der Rohrradius und λ die mittlere Weglänge bedeutet.

Demgegenüber erhält man, indem man die Bedeutung von K' in der Gleichung (4) erwägt, den Ausdruck:

$$K' = \frac{r}{\lambda}.$$

In der ersten Näherung ergibt sich also aus K' ein halb so grosser Wert für λ wie aus K. Diese Diskrepanz ist zum Teil wohl durch die Roheit der Näherungen begründet, die wir in unsere physikalischen Annahmen hineingelegt haben, zum Teil aber ist sie nur durch die Ungenauigkeit der mathematischen Näherung bedingt, mit der wir $K = K'$ gesetzt haben.

Aus den graphisch gewonnenen Werten $K = 0{\cdot}26$ und $K' = 0{\cdot}28$ ergeben sich für die Weglängen (bei Einsetzung von $r = 1{\cdot}45$ cm) die beiden Werte $\lambda \approx 11$ cm und $\lambda \approx 5$ cm.

Als normale gastheoretische Weglänge (beim Druck von 1 Bar) würde man etwa 10 cm erwarten (für Stickstoff bei 0° beträgt sie 9·5 cm, für Wasserstoff 18 cm). Als Ergebnis stellt sich also heraus, dass der Querschnitt für die Energieübertragung von den energiereichen $NaBr'$-Molekülen auf die Na-Atome entweder den normalen oder etwa den doppelten gastheoretischen Wert beträgt. In den früheren Arbeiten ist für die Übertragung der Energie der $NaCl'$-Moleküle, die aus der Reaktion $HgCl_2 + Na$ stammen, auf einen doppelt normalen Wirkungsquerschnitt geschlossen worden.

Das dritte und letzte Merkmal unserer Flamme, das wir zu betrachten haben, ist die Verteilung des Lichts und des Niederschlags der Düsenflamme. Das in Fig. 5 gezeigte Ergebnis schliesst sich typischerweise dem Verhalten der $Na + HgCl_2$-Flamme an. Die Lichtzone erscheint schmaler als die Niederschlagszone. Wesentlich an diesem Ergebnis ist, dass die Verbreiterung des Lichts im Verhältnis zum Niederschlag, die der $Na + Br_2$-Flamme und den anderen

Flammen vom Typus I eigen ist, hier fehlt. Dass die Lichtkurve sogar schmaler ausfällt, führen wir, in Übereinstimmung mit früheren Erörterungen dieses Gegenstands, auf einen nebensächlichen Umstand zurück, nämlich darauf, dass die $NaBr$-Moleküle sich, bevor sie an die Wand gelangen, nach allen Richtungen zerstreuen, und sich daher

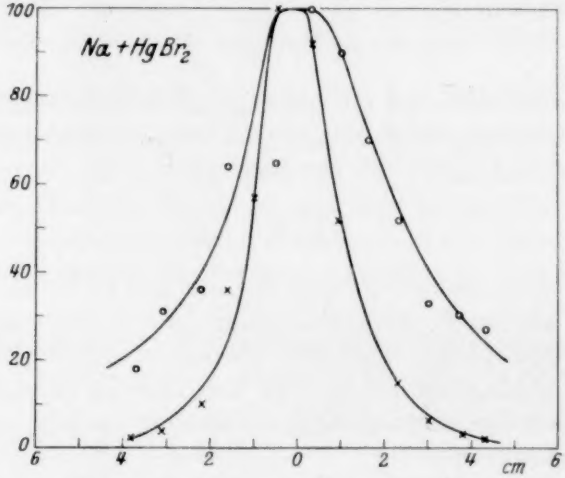

Fig. 5. Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme.
× Lichtstärken
∘ Niederschlagsmengen
} in willkürlichen Einheiten.

längs einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstanden sind. Die Dichteverteilung der Ursprungsorte des Reaktionsprodukts dürfte mit der Verteilungskurve des Lichts etwa übereinstimmen.

Zusammenfassung.

A. Die $Na + Br_2$-Flamme zeigt die Merkmale des Typus I, nämlich:

a) Abschwächung der Flamme bei Überhitzung.

b) Lichtausbeute steigt bei wachsendem Na-Druck schneller als proportional.

c) Lichtkurve (der Düsenflamme) breiter als Niederschlagskurve.

1. Aus der Überhitzung ergibt sich als Mittelwert die Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle zu 19 kcal. Unter Mitberücksichtigung der früheren Versuche erscheint als wahrscheinlichster Wert 18·5 kcal.

2. Aus der Lichtausbeutekurve bestimmt sich die Anzahl emittierter Lichtquanten pro Umsetzung $Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$ („wahre Lichtausbeute") zu 0·5 bis 1.

3. Die Lichtverteilungskurve ergibt, dass jeder Zusammenstoss $Na_2 + Br$ zur Umsetzung führt.

B. Die $Na + HgBr_2$-Flamme zeigt die Merkmale des Typus II, nämlich:

a) Keine (oder doch nur sehr geringfügige) Abschwächung der Flamme bei Überhitzung.

b) Lichtausbeute steigt bei wachsendem Druck langsamer als proportional zu dieser an.

c) Lichtkurve (der Düsenflamme) schmaler als Niederschlagskurve.

Auf Grund der Lichtausbeutekurve wird berechnet, dass auf einen Elementarprozess $HgBr_2 + Na \rightarrow Hg + NaBr$ etwa 0·12 Lichtquanten emittiert werden. Der Stossquerschnitt bei der Anregung der Na-Atome durch naszente $NaBr$-Moleküle gleicht etwa dem gastheoretischen Querschnitt.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. POLANYI auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen.

Von

Haruo Ootuka.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 30.)

In einer Kaliumflamme, der etwas Natrium zugemischt wird, überwiegt für das Auge das Licht der D-Linie. Messungen dieses Lichts liessen auf den Mechanismus der $K + Cl_2$- und $K + Br_2$-Flammen schliessen. Diese gehören (wie theoretisch zu erwarten war) dem Typus I an. Die Dissoziationswärme des wirksamen Alkalidampfmoleküls (wahrscheinlich K_2, möglicherweise KNa) wird aus Überhitzungsversuchen zu 12·5 kcal bestimmt.

Während die vorangehende Mitteilung die früheren Untersuchungen über die hochverdünnten Natriumflammen abrundet, soll hier ein neues Gebiet angeschnitten werden, das in den älteren Arbeiten nur flüchtig berührt worden ist und jetzt durch Ausbau seiner Grundlagen der systematischen Bearbeitung zugänglich gemacht werden soll. Die Abwandlung, die wir vornehmen, erscheint auf den ersten Blick geringfügig; wir ersetzen das Natrium durch das chemisch nahe verwandte Kalium. Wenn die Verfolgung der Arbeitsrichtung dennoch Schwierigkeiten bereitet, so liegt das daran, dass das Kaliumlicht wegen seiner Farbe nur schwach sichtbar ist. Man musste sich dadurch helfen, dass man der Kaliumflamme etwas Natriumdampf beimischt. Das emittierte Licht nimmt schon durch geringfügige Beimischung von Natriumdampf die Farbe des reinen Natriumlichts an; das Kaliumlicht ist neben diesem für das Auge kaum wahrnehmbar.

In der Folge haben wir stets mit solchen Kaliumflammen gearbeitet, denen ein geringer Anteil (etwa 7%) Natriumdampf beigemischt war. Wenn wir also vom Licht dieser Flammen sprechen, so ist damit stets die D-Linien-Luminescenz gemeint, die von der Anregung des Natriumdampfanteils herrührt. Die erste Frage muss also sein, auf welche Weise die Anregung dieser Luminescenz zu denken ist.

Sicher ist zunächst, dass sie in der Hauptsache nicht von der Reaktion des Natriumdampfes mit dem Halogen herrühren kann, also nicht wie bei den Natriumhalogenflammen nach dem Schema:

$$\left.\begin{aligned} Na_2 + Cl &\rightarrow NaCl' + Na \\ NaCl' + Na &\rightarrow NaCl + Na' \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

entstehen kann. Das ergibt sich aus der Betrachtung der Lichtausbeute. Wenn der Prozess der Lichtanregung sich gemäss dem Schema (1) abspielen würde, also der Kaliumdampf an dieser keinen Anteil hätte, so wäre die auf die umgesetzte Natriummenge bezogene Lichtausbeute ursprünglich eine Funktion des Natriumdruckes, und sie dürfte höchstens etwa derjenigen Lichtausbeute gleichkommen, die man an einer Natriumflamme beobachtet, deren Druck dem Partialdruck des Natriumdampfes in der Kaliumflamme gleicht. Wie man aus den nachfolgend mitgeteilten Ergebnissen entnehmen wird, erreicht aber z. B. die (auf die umgesetzte Natriummenge bezogene) Lichtausbeute bei Kaliumflammen mit etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm Gesamtdruck (und dem entsprechend $3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ mm Natriumdruck) Werte von etwa 13%, während die Lichtausbeute einer Natriumflamme von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Druck so gering ist, dass sie direkt nicht gemessen werden konnte, und, nach der Lichtausbeutekurve[1]) zu urteilen, in der Nähe von 0·2% gelegen sein mag.

Die Anregung des *Na*-Lichts in der Kaliumflamme kann also zu ihrem grössten Teil nicht durch die Umsetzung des Natriumdampfes erfolgen, sondern nur durch die Reaktion zwischen Kaliumdampf und Halogen verursacht sein. Wir werden diese Folgerung in eindringlicher Weise bestätigt finden durch das Ergebnis der Überhitzungsversuche, die wir an der Kaliumflamme ausgeführt haben. Diese zeigen, dass zwar auch die Kaliumflamme eine erhebliche Abschwächung ihrer Lichtstärke durch Überhitzung der Reaktionszone erleidet, dass aber das Ausmass der Abschwächung deutlich kleiner ist als bei der Natriumflamme. Das beweist, dass das Licht nicht merklich von einer Umsetzung von Natriummolekülen herrührt.

Bezüglich des wahren Anregungsmechanismus ist von vornherein eines sicher: nämlich, dass er gemäss einer Reaktion vom „Typus I“[2]) verläuft. Theoretisch ist dies notwendig, weil die in den Primärreaktionen

[1]) M. Polanyi und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 46. 1928. [2]) Siehe vorangehende Mitteilung.

$$K + Cl_2 \rightarrow KCl + Cl + 39{\cdot}5 \text{ kcal} \tag{2}$$

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl + 34{\cdot}9 \text{ kcal} \tag{2a}$$

frei werdenden Energien die zur Anregung der D-Linie notwendigen 48·5 kcal nicht erreichen, und weil in den Sekundärreaktionen (die hiermit für die Lichtanregung verantwortlich sind) sich freie Halogenatome mit dem Alkalidampf umsetzen müssen, diese aber im Gasraum nur mit dem molekularen Anteil des Alkalidampfes reagieren können.

Von den Alkalidampfmolekülen haben wir durch die vorangehende Erörterung die Na_2-Moleküle als belanglos ausgeschieden. Als möglicherweise wirksame Bestandteile bleiben dann noch übrig die K_2-Moleküle und die KNa-Moleküle. Im ersten Falle müsste die Anregung des Lichts auf indirektem Wege erfolgen nach dem Schema:

$$\left.\begin{aligned} K_2 + Cl &\rightarrow KCl' + K \\ KCl' + Na &\rightarrow KCl + Na' \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Im zweiten Falle wären noch die beiden Alternativen: direkte und indirekte Anregung möglich, also:

$$\text{(direkte Anregung)} \quad KNa + Cl \rightarrow KCl + Na' \tag{4a}$$

$$\text{(indirekte Anregung)} \quad \left\{\begin{aligned} KNa + Cl &\rightarrow KCl' + Na \\ KCl' + Na &\rightarrow KCl + Na' \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Zu diesen Anregungsmechanismen ist zu sagen, dass (4b) von vornherein nicht als die ausschlaggebende Reaktion in Betracht kommen kann, weil die quantitative Diskussion zu abnorm hohen [und bei Energieübertragungen der vorliegenden Art weder beobachteten, noch auch theoretisch[1]) zulässigen] Wirkungsquerschnitten führen würde. Auch den Anregungsmechanismus (4a) halten wir für unwahrscheinlich. Es fällt gegen diesen im wesentlichen der gleiche Umstand ins Gewicht, der auch bei den Natriumflammen gegen die direkte Lichtanregung ($Na_2 + Cl \rightarrow NaCl + Na'$) angeführt worden ist. Es muss nämlich die indirekte Anregung in jedem Falle zur Erklärung bestimmter höherer Linien im Luminescenzspektrum herangezogen werden, welche auf direktem Wege keinesfalls erregt werden können[2]). Es widerstrebt uns aber, ohne Not zwei verschiedene, parallel laufende Anregungsmechanismen in der Luminescenz anzunehmen.

---

[1]) Kallmann und London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 232. 1929. [2]) H. Beutler und M. Polanyi, Z. Physik **47**, 379. 1927. Das Spektrum der Kaliumhalogenflamme wurde mitgeteilt von H. Beutler und M. Polanyi in: Naturw. **14**, 164. 1926.

Andere Gründe, die gegen die Annahme des Reaktionsmechanismus $KNa + Cl \rightarrow KCl + Na'$ sprechen, wollen wir hier unerörtert lassen, weil wir hoffen, die Diskussion durch Anführung weiteren experimentellen Materials bei späterer Gelegenheit kürzer und bündiger gestalten zu können. Bis dahin wollen wir, um die Begriffe auf den wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus zu fixieren, annehmen, dass die Lichtanregung im Sinne des Schemas:

$$\left.\begin{aligned} K_2 + Cl &\rightarrow KCl' + K \\ KCl' + Na &\rightarrow KCl + Na' \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

verläuft (also ganz analog zum Vorgang der Lichtanregung in der Natriumflamme).

Wir haben im vorhergehenden gelegentlich von der auf die umgesetzte Natriummenge bezogenen Lichtausbeute gesprochen. Im Sinne des nunmehr angenommenen Mechanismus der Lichtanregung kommt der so definierten Lichtausbeute keine Bedeutung zu. Vielmehr muss man, um die Lichtausbeute sinngemäss so wie bei der Natriumflamme zu definieren, dem Umstand Rechnung tragen, dass jener Grenzwert, dem die Lichtausbeute bei wachsendem Druck zustrebt, durch die Anwesenheit eines Überschusses an K-Dampf wesentlich beeinträchtigt werden muss. Die Erscheinung lässt sich wie folgt beschreiben: Das Verhältnis der Stossquerschnitte der naszenten KCl'-Moleküle gegenüber Na-Atomen bzw. K-Atomen sei f. Das Verhältnis der Partialdrucke von Na- und K-Dampf sei φ. Als „wahre Lichtausbeute" c sei hier sinngemäss eingeführt die Wahrscheinlichkeit, dass ein KCl'-Molekül beim Zusammenstoss mit einem Na-Atom dieses anregt. Dann hat der obere Grenzwert ϱ_∞ der Lichtausbeute (statt wie bei reinen Natriumflammen den Wert c) den Wert

$$\varrho_\infty = c \cdot \frac{f \cdot \varphi}{1 + f \cdot \varphi}. \qquad (4)$$

Sinngemäss ist dann als Lichtausbeute ϱ zu verstehen die Gesamtzahl der sichtbaren (also in der Farbe der D-Linie emittierten) Lichtquanten, dividiert durch die Gesamtzahl der Elementarprozesse, die zur Lichtanregung führen können, also durch die halbierte Anzahl umgesetzter Alkaliatome.

Diese Lichtausbeute ist verhältnismässig klein, da nur ein geringer Anteil an Natriumdampf vorhanden ist und die KCl'-Moleküle dementsprechend wenig Gelegenheit haben, auf Na-Atome zu stossen. Um einen Wert der Lichtausbeute zu erhalten, der mit den entspre-

chenden, an Natriumflammen gemessenen Grössen vergleichbar ist, empfiehlt es sich, eine „reduzierte Lichtausbeute" einzuführen, bei der an Stelle der die D-Linie anregenden Stösse der KCl'-Moleküle alle solchen Stösse dieser Moleküle gezählt werden, bei denen entweder die D-Linie angeregt wird, oder die Energie an ein K-Atom abgegeben wird[1]). Diese reduzierte Lichtausbeute ϱ' würde dann die Gesamtzahl solcher Stösse in Beziehung setzen zur halbierten Zahl der umgesetzten Alkaliatome; es wäre demnach:

$$\varrho' = \varrho \cdot \frac{1+f\cdot\varphi}{f\cdot\varphi}. \tag{5}$$

Es ist leicht einzusehen, dass wir die gesamten rechnerischen Überlegungen, die in vorangehenden Arbeiten über die Natriumflamme bezüglich der Lichtausbeute entwickelt worden sind, hier auf die reduzierte Lichtausbeute ϱ' zu beziehen haben werden.

Da der Natriumanteil im Alkalimetalldampf stets niedrig gehalten wurde, werden wir bei der Rechnung den Umfang der Umsetzungen des Natriumdampfes neben dem Umfang der entsprechenden Umsetzungen des Kaliumdampfes stets vernachlässigen. Wir rechnen also so, als ob im Alkalimetalldampf lediglich K-Atome und K_2-Moleküle vorhanden wären und nur ein Anteil $\frac{f\cdot\varphi}{1+f\cdot\varphi}$ der Atome hinsichtlich der Lichtemission die Eigenschaften von Natriumatomen hätte. Auf dieser Grundlage werden wir die im folgenden mitgeteilten Messungsreihen, zu deren Darstellung wir nunmehr übergehen, rechnerisch behandeln. Sämtliche Versuche wurden mit der sogenannten Düsenanordnung[2]) der hochverdünnten Flammen ausgeführt; somit beziehen sich alle im folgenden wiedergegebenen Resultate auf Düsenflammen.

Versuche über die Lichtausbeute.

Die Lichtausbeute ϱ der $K+Cl_2$- und $K+Br_2$-Flammen in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck p findet man in Fig. 1 eingetragen. Die Ergebnisse unterscheiden sich (in dieser Darstellung) für die beiden Arten von Flammen so wenig, dass sie eine gemeinsame Kurve ergeben. Alle Messungen beziehen sich auf ein und dieselbe Zusammensetzung des flüssigen Alkalimetallgemisches, das stets nach Möglichkeit

[1]) Zumindest so weit, dass das Molekül zur Anregung von Licht unfähig wird.
[2]) Bogdandy und Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 27. 1928.

genau auf das Verhältnis $K:Na = 48:52$ eingestellt wurde. Die Abweichungen von dieser Verhältniszahl betrugen etwa 2%. Die Methode, nach der die Verhältniszahl kontrolliert wurde, findet sich im experimentellen Teil beschrieben. Desgleichen sind dort die Messungen wiedergegeben, die zur Feststellung des Partialdruckverhältnisses $p_{Na}:p_k = \varphi$ gedient haben. Hier sei nur angeführt, dass bei der angegebenen Zusammensetzung der Schmelze φ zu 0·075 (entspr. 7 Molproz. Natrium in Alkalimetalldampf) bestimmt wurde, und dass diese Zahl bei Variierung der Temperatur der Schmelze innerhalb des Versuchsbereichs (220° bis 245° C) keine sicher feststellbare Änderung erfuhr. Die Feststellung von φ ist erheblich weniger genau als die Einstellung der Zusammensetzung der Alkalischmelze; ihre

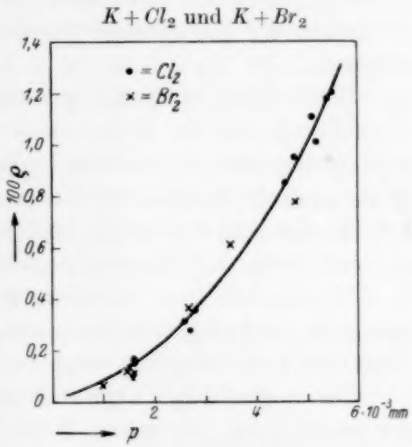

Fig. 1. Lichtausbeute ϱ in Abhängigkeit vom Alkalimetalldampfdruck p.

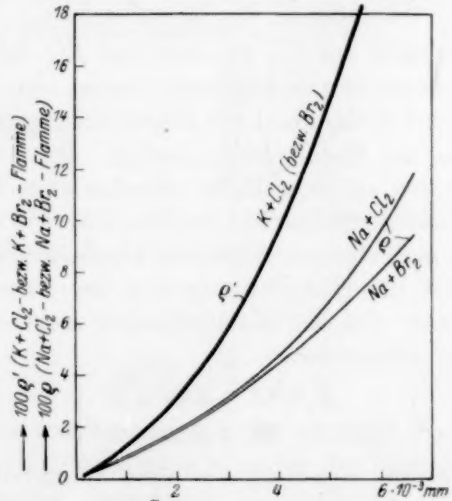

Fig. 2. „Reduzierte Lichtausbeute" ϱ' in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck p. (Zum Vergleich sind die Kurven der Lichtausbeute ϱ für die entsprechenden Na-Flammen eingezeichnet.)

Unsicherheit ist auf $\pm 10\,\%$ des angegebenen Wertes zu schätzen. Da jedoch die Versuchsbedingungen durch die Zusammensetzung der Schmelze und deren Temperatur genau vorgeschrieben sind, so wird die durch Einführung eines etwas unsicheren φ-Wertes verursachte Störung durch die von uns in Aussicht genommene spätere Neubestimmung der Zusammensetzung des Dampfes noch behoben werden können.

Einstweilen wird also angenommen, dass φ im Versuchsbereich unabhängig von der Temperatur den Wert 0·075 hatte. Indem wir noch probeweise $f = 1$ setzen [wobei wir uns darauf stützen, dass die Wirkungsquerschnitte von Kalium und Natrium für KCl' nicht sehr verschieden sein dürften[1])], stellen wir auf dieser Grundlage in Fig. 2 die reduzierte Lichtausbeute ϱ' der $K + Cl_2$- und $K + Br_2$-Flammen in Abhängigkeit vom Alkalimetalldruck dar. In der gleichen Figur sind auch die Lichtausbeutekurven der (reinen) $Na + Cl_2$- und $Na + Br_2$-Flammen zum Vergleich eingetragen.

Die augenfällige Verwandtschaft der ϱ'-Kurve mit den Lichtausbeutekurven der reinen Natriumflammen unterstützt unsere Annahme, dass die Lichtanregung bei den Kaliumflammen in der gleichen Weise erfolgt wie bei den Natriumflammen.

Überhitzung der Reaktionszone.

Die Zugehörigkeit der $K + Cl_2$- und der $K + Br_2$-Flammen zum Typus I der hochverdünnten Flammen erweist sich (wie bereits erwähnt) in deutlicher Weise durch die Abschwächung der Luminescenz, die bei Erhitzung der Flammenzone eintritt. Die Abschwächung ist in früheren Arbeiten an einer Reihe verschiedener Natriumluminescenzen vom Typus I photometrisch gemessen worden. Aus dem (stets in gleicher Höhe auftretenden) negativen Temperaturkoeffizienten des Lichts wurde dort die Dissoziationswärme der Natriummoleküle zu 18·5 kcal bestimmt. Bei der Kaliumflamme muss, wenn der angenommene Leuchtmechanismus

$$\left.\begin{aligned} K_2 + Cl &\rightarrow KCl' + K \\ KCl' + Na &\rightarrow KCl + Na' \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

zutrifft, der Überhitzungseffekt auf dem thermischen Zerfall der Kaliummoleküle beruhen. Aus dem Ausmass des Intensitätsabfalls muss sich daher die Dissoziationswärme dieser Moleküle ergeben. Der

[1]) Vgl. Kallmann und London, loc. cit.

Einfluss der Überhitzung wurde für die $K + Br_2$-Flamme in vier Versuchsreihen (Tabelle 1), für die $K + Cl_2$-Flamme in zwei Versuchsreihen (Tabelle 2) festgestellt. Dabei wurde bei jeder Versuchsreihe zunächst (zur Zeit t_1 nach Versuchsbeginn) die Lichtstärke J_1 bei einer Rohrtemperatur T_1 gemessen; hierauf wurde das Rohr auf die höhere Temperatur T_2 gebracht und dabei (zur Zeit t_2) die Lichtstärke J_2 gemessen[1]); schliesslich wurde das Rohr wieder auf die (möglichst dicht bei T_1 liegende) Temperatur T_3 gebracht und zur Zeit t_3 die Lichtstärke J_3 abgelesen.

Bei der Auswertung der Messergebnisse musste die Schwächung des Lichts durch die Absorption des Niederschlags berücksichtigt werden. Diesem Umstande kommt hier wegen des viel stärkeren Absorptionsvermögens der Kalisalzniederschläge weit grössere Bedeutung zu als bei den reinen Natriumflammen.

Die Berechnung wird in folgender Art durchgeführt: Wenn bezeichnen

Q = die Dissoziationswärme des K_2,
R = die Gaskonstante,
C_1, C_2, C_3 = die Konzentration der K_2-Moleküle zur Zeit t_1, t_2, t_3,
$J_{0_1}, J_{0_2}, J_{0_3}$ = die „wahre" (= emittierte) Lichtstärke zur Zeit t_1, t_2, t_3,
J_1, J_2, J_3 = die „messbare" Lichtstärke zur Zeit t_1, t_2, t_3,

so folgt aus der Reaktionsisochore angenähert

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \tag{6}$$

und natürlich analog

$$\ln \frac{C_3}{C_2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_3}{T_2 \cdot T_3}. \tag{6a}$$

Hieraus folgt wegen der linearen Abhängigkeit der „wahren" Lichtstärke von der K_2-Konzentration

$$\ln \frac{J_{0_1}}{J_{0_2}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \tag{7}$$

bzw.

$$\ln \frac{J_{0_3}}{J_{0_2}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_3}{T_2 \cdot T_3}. \tag{7a}$$

Unmittelbar gemessen werden jedoch nicht die „wahren" Lichtstärken $J_{0_1}, J_{0_2}, J_{0_3}$, sondern die durch die Absorption des Niederschlags verringerten „messbaren" Lichtstärken J_1, J_2, J_3. Der Zu-

[1]) Bei den in Tabelle 2 wiedergegebenen $K + Cl_2$-Versuchen wurden bei jeder Versuchsreihe mehrere Überhitzungswerte gemessen, die durch Strichelung (J_2', J_2'' usw.) unterschieden sind.

sammenhang zwischen den beiden Arten von Werten lässt sich durch eine einfache Gleichung darstellen, wenn man annimmt, dass die Niederschlagsdicke proportional der Zeit wächst; in diesem Falle gelten

$$J_1 = J_{0_1} \cdot e^{-\beta \cdot t_1} \tag{8}$$

und entsprechende Formeln für J_2 und J_3. Hierin ist β dem Absorptionskoeffizienten des Salzes proportional. Dieses β kann empirisch leicht dadurch gefunden werden, dass zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 und t_3 bei nahezu gleichen Temperaturen T_1 und T_3 (und somit gleicher „wahrer" Lichtstärke) die „messbaren" Lichtstärken J_1 und J_3 festgestellt werden; es ist dann einfach

$$\beta = \frac{1}{t_3 - t_1} \cdot \ln \frac{J_1}{J_3}. \tag{9}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) und (9) in die Gleichungen (7) und (7a) findet man für die Dissoziationswärme die beiden Ausdrücke

$$Q_{\mathrm{I}} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \left\{ \ln \frac{J_1}{J_2} - \beta (t_2 - t_1) \right\} \tag{10}$$

$$Q_{\mathrm{II}} = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_3}{T_2 - T_3} \left\{ \ln \frac{J_3}{J_2} + \beta (t_3 - t_2) \right\} \cdot \tag{10a}$$

Die aus diesen Formeln berechneten Werte Q_{I} und Q_{II} sind in die Tabellen 1 und 2 eingetragen.

Wie die Tabellen zeigen, ist der Überhitzungseffekt hier wesentlich geringer als bei den reinen Natriumflammen, was darin zum Ausdruck kommt, dass die aus den hier vorliegenden Messungen berechnete Dissoziationswärme (Q_{I}, Q_{II}) wesentlich geringer ist als die bei den *Na*-Flammen gefundene. Sie beträgt, wenn man die zweite Versuchsreihe in Tabelle 2 als Fehlmessung ausschliesst, im Mittel der übrigen 14 Versuchswerte

12·3 kcal.

Die Ursache für die erhebliche Abweichung des in der zweiten $K + Cl_2$-Versuchsreihe gefundenen Wertes (15·2 kcal) konnte vorläufig nicht aufgeklärt werden, da äussere Gründe zur Unterbrechung der Arbeit nötigten.

Unser Ergebnis von rund 12·5 kcal ist innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem von A. Carelli und P. Pringsheim[1]) gewonnenen Wert von 14 kcal, dessen Fehlergrenzen wir auf etwas über $\pm$ 2 kcal schätzen.

[1]) A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **44**, 643. 1927.

Tabelle 1 und 2.
Bestimmung der Dissoziationswärme des wirksamen Alkalimoleküls aus den Überhitzungsversuchen.

Tabelle 1. $K + Br_2$-Flamme.

Nr.	Anfangswerte			Überhitzungswerte			Endwerte				
	t_1 Min.	T_1 ° abs.	J_1	t_2 Min.	T_2 ° abs.	J_2	t_3 Min.	T_3 ° abs.	J_3	Q_I kcal	Q_{II} kcal
1	1·0	528	1·82	5·0	591	0·51	12·5	533	1·15	11·3	12·5
2	2·5	533	1·80	6·4	593	0·45	$10·2_5$	535	1·17	12·8	12·8
3	3·0	533	1·00	5·0	611	0·20	$13·2_5$	534	0·61	12·3	12·7
4	1·75	513	0·74	10·9	568	0·15	18·0	508	0·34	13·1	12·7

Tabelle 2. $K + Cl_2$-Flamme.

Nr.	Anfangswerte			Überhitzungswerte								Endwerte						
	t_1 Min.	T_1 ° abs.	J_1	t_2' Min.	T_2' ° abs.	J_2'	t_2'' Min.	T_2'' ° abs.	J_2''	t_2''' Min.	T_2''' ° abs.	J_2'''	t_3 Min.	T_3 ° abs.	J_3	Q_I' kcal	Q_I'' kcal	Q_I''' kcal	Q_{II}' kcal	Q_{II}'' kcal	Q_{II}''' kcal
1	2·75	531	4·41	7·65	613	0·89	11·75	583	1·38	15·75	555	2·00	22·30	531	3·10	12·1	11·9	13·7	12·5	12·0	11·7
2	2·83	533	3·22	9·08	584	$0·87_5$	13·42	558	1·51	—	—	—	17·0	533	2·88	15·3	15·3	—	15·3	15·1	—

J_1, J_2 und J_3 (bzw. J_2', J_2'', J_2''') in willkürlichen, jedoch innerhalb einer jeden Versuchsreihe gleichbleibenden Einheiten.

Es sei jedoch hier in Erinnerung gebracht, dass es nicht zweifellos feststeht, ob wirklich die Lichtanregung in der Hauptsache auf dem Wege

$$\left.\begin{aligned} K_2 + Cl &\rightarrow KCl' + K \\ KCl' + Na &\rightarrow KCl + Na' \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

und nicht auch merklich auf dem Wege

$$KNa + Cl \rightarrow KCl + Na' \quad (4\,b)$$

erfolgt. Lässt man die zweite Möglichkeit zu, so würde hieraus folgen, dass die oben berechneten Werte ($Q_{\mathrm{I}}, Q_{\mathrm{II}}$) nicht die Dissoziationswärme der K_2-Moleküle darstellen, sondern entweder einen Mischungswert aus dieser und der Dissoziationswärme des KNa oder gar die letztere selbst darstellen.

Nun ergibt aber, wie RITSCHL und VILLARS[1]) gefunden haben, die Bandenanalyse für die Dissoziationswärme des KNa-Moleküls einen Betrag ($14{\cdot}3 \pm 1{\cdot}2$ kcal), der innerhalb der Fehlergrenzen mit der aus unseren Überhitzungsversuchen ermittelten Dissoziationswärme übereinstimmt. Es folgt also, dass unsere Messergebnisse auch mit der Annahme des Reaktionsmechanismus (4b) verträglich wären.

Verteilung von Licht und Niederschlag.

Die Ergebnisse je eines Versuchs an der $K + Cl_2$- und an der $K + Br_2$-Flamme, die in den Fig. 3 und 4 wiedergegeben sind, zeigen deutlich die für eine Flamme vom Typus I kennzeichnende grössere Breite der Lichtstärkenkurve im Vergleich zur Niederschlagskurve.

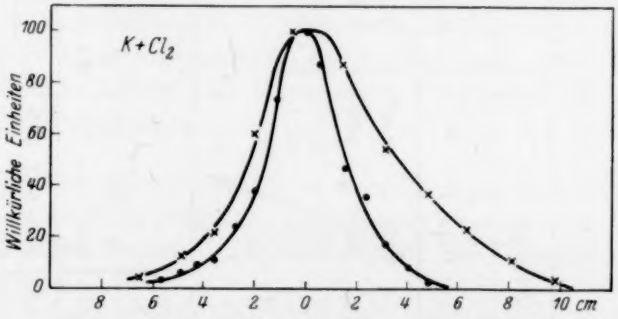

Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag.
× relative Lichtstärken. • relative Niederschlagsmengen.

[1]) Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht; den hier mitgeteilten Wert für die Dissoziationswärme des KNa verdanken wir einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. RITSCHL.

Die quantitative Verwertung dieser Art Messungen, von denen eine grössere Reihe aufgenommen wurde, könnte auf dieselbe Weise erfolgen, wie dies in der Arbeit von M. POLANYI und G. SCHAY für die $Na + Cl_2$-Flamme geschehen ist. Allerdings hätte man hierzu in allen Gleichungen die Lichtausbeute ϱ durch die reduzierte Lichtausbeute ϱ' zu ersetzen, wodurch ein nicht eliminierbarer Faktor von recht erheblicher Unsicherheit, nämlich die Grösse f, in die Gleichungen

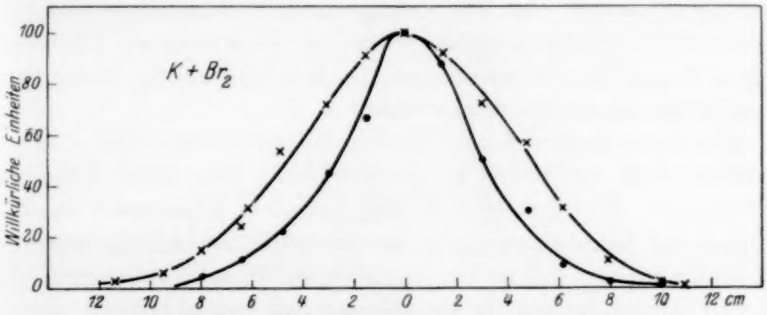

Fig. 4. Verteilung von Licht und Niederschlag.
× relative Lichtstärken. • relative Niederschlagsmengen.

Eingang finden würde. Dieses Moment, zusammen mit der einstweilen noch recht grossen experimentellen Unsicherheit der Grösse φ, haben davon abgehalten, die Berechnungen hier auszuführen. Wir hoffen durch Weiterführung der Untersuchung eine Festigung der Grundlagen zu erreichen, die es uns ermöglichen wird, die rechnerische Erörterung der Kurven nachzuholen.

Experimenteller Teil.

Apparatives.

Die bei der Kaliumflamme verwendete Technik war nicht viel anders als bei der Natriumflamme. Da sie mit der Zeit aber allmählich verbessert worden ist und die Versuche nunmehr genau reproduzierbar geworden sind, ist es vielleicht berechtigt, einiges darüber auszuführen.

Als Reaktionsrohr diente ein [in der gleichen Art wie bei den früheren Versuchen über Düsenflammen[1]) angeordnetes] Rohr aus Jenaer Glas von 80 cm Länge und 2·94 cm lichter Weite, das mit einer Heizwicklung versehen und dessen unterer, das Alkalimetall enthaltender Teil mittels eines besonderen Ofens beheizbar war. Der

[1]) Die Anordnung ist dargestellt in der in Anm. 2, S. 426 zitierten Arbeit von BOGDANDY und POLANYI, S. 27.

Dampfdruck fiel also über die Länge des Rohres hin von etwa 0·01 mm *Hg* (unmittelbar über der Schmelze) bis auf Null (im oberen gekühlten Teil) ab. Das Halogen, dessen Zustrom durch ein fettloses Ventil reguliert werden konnte, wurde durch eine Düse von etwa 5 mm lichter Weite in das Reaktionsrohr eingeführt, das auf einer konstanten Temperatur zwischen 240° und 250° C gehalten wurde. Die Schmelze wurde je nach dem gewünschten Druck auf verschiedene Temperaturen zwischen 220° und 245° C eingestellt. Erfahrungsgemäss erwies es sich als am zweckmässigsten, durch die Düse etwa ein Fünftel derjenigen Menge Halogen zuzuführen, die dem das Rohr durchströmenden Alkalimetalldampf äquivalent wäre.

Eine Besonderheit der *K*-*Na*-Experimente besteht darin, dass das Destillat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat. Diese Eigenschaft erleichtert es, die Schmelze von beigemischtem Wasserstoff durch Destillation zu befreien, da man das abdestillierte Alkaligemisch, das sich in Tröpfchenform an der ungeheizten Wand kondensiert, durch Klopfen immer wieder in die Hauptmasse zurückbringen kann, so dass sich bei der Destillation die Zusammensetzung der Schmelze nicht verändert. Andererseits wird die flüssige Beschaffenheit des Kondensats beim eigentlichen Versuch zu einer Quelle von Schwierigkeiten, da das Kondensat vom oberen Ende des Rohres gelegentlich herunterrinnt, dabei in der Flammenzone haften bleibt und so den Versuch zerstört. Man schützt sich dagegen durch Beschleunigung des Arbeitstempos, die auch mit Rücksicht auf das besonders starke Lichtabsorptionsvermögen des Kaliumchloridniederschlags geboten ist.

Bestimmung des Verhältnisses *Na* : *K* in der Schmelze.

Das Verhältnis *Na* : *K* in der Schmelze wurde bei jedem Versuch dadurch bestimmt, dass die beiden Bestandteile an der Luft möglichst schnell gewogen und hierauf im Vakuum zusammengeschmolzen wurden. Zur Kontrolle wurde anfänglich stets der Schmelzpunkt der Schmelze bestimmt, woraus mittels der (aus dem Tammannschen Institut stammenden) Erstarrungskurve[1]) das Verhältnis *Na* : *K* leicht ermittelt werden konnte. Die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}5°$ durchgeführt werden, da man durch kleine Erschütterungen an der blanken Metalloberfläche die beginnende Erstarrung der (im Vakuum eingeschlossenen) Schmelze alsbald erkennen konnte.

[1]) Nach Landolt-Börnstein.

Die nach beiden Methoden ermittelten Werte für das Verhältnis $Na:K$ sind in Tabelle 3 gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der beiden Werte erschien gut genug, um bei den späteren Versuchen auf die Schmelzpunktsbestimmung zu verzichten und das Verhältnis $Na:K$ lediglich auf Grund der Einwaage einzusetzen. Die durch die leichtere Verdampfung des Kaliums während des Versuchs eintretende Änderung dieses Verhältnisses wurde durch eine entsprechende Korrektur berücksichtigt.

Tabelle 3.

	Gewichtsverhältnis $Na:K$ in der Schmelze durch	
	Einwiegen	Schmelzpunkts-bestimmung
1	9·6 : 90·4	8·1 : 91·9
2	10·9 : 89·0	11·7 : 88·3
3	49·7 : 50·3	49·0 : 51·0

Das Verhältnis $Na:K$ im Dampf.

Der Dampfdruck über der verwendeten K-Na-Schmelze, sowie das Verhältnis φ der Na- und K-Partialdrucke zueinander wurde in besonderen Vorversuchen mit Hilfe von Strömungsmessungen bestimmt, wobei entsprechend der Kleinheit der Drucke bei dem verwandten Rohrdurchmesser die Strömung als reine thermische Molekularströmung behandelt werden konnte. Die Zulässigkeit einer solchen Berechnungsart ist in früheren Versuchen an der Strömung von reinem Na-Dampf erwiesen worden[1]).

Es ist nach der KNUDSENschen Gleichung:

$$N_K = \frac{p_K}{l} \cdot \frac{d^3}{6} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{m_K \cdot R \cdot T}}, \tag{11}$$

$$N_{Na} = \frac{p_{Na}}{l} \cdot \frac{d^3}{6} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{m_{Na} \cdot R \cdot T}}, \tag{11a}$$

$$\frac{p_{Na}}{p_K} = \varphi = \frac{N_{Na}}{N_K} \cdot \sqrt{\frac{m_{Na}}{m_K}}, \tag{12}$$

worin bedeuten:

N_K = die während der Versuchsdauer durch das Rohr hindurchgeströmte K-Menge (in Mol),

N_{Na} = die während der Versuchsdauer durch das Rohr hindurchgeströmte Na-Menge (in Mol),

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **1**, 9, Anm. 1. 1928.

p_K = den Partialdruck des K-Dampfes über der Schmelze,
p_{Na} = den Partialdruck des Na-Dampfes über der Schmelze,
d = den Durchmesser des durchströmten Rohres,
l = die Länge des durchströmten Rohres,
T = die Temperatur des durchströmten Rohres.

Verwandt wurde zu diesen Messungen ein Rohr vom Durchmesser des Apparatrohres (2·94 cm), in dessem unterem geschlossenem Teil die Alkalimetallmischung auf die den Versuchsbedingungen entsprechende Temperatur von 220° C geheizt wurde, während das zu durchströmende Rohrstück auf einer 10° bis 20° C höheren Temperatur gehalten und das darüberliegende obere Rohrende zum Ausfrieren des Dampfes gekühlt wurde. Die dort niedergeschlagenen Metallmengen wurden durch Titration bestimmt.

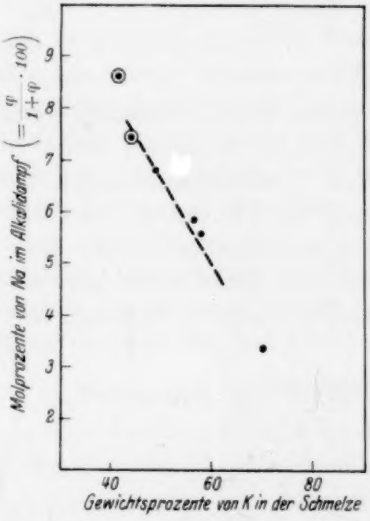

Fig. 5.

In dieser Weise wurde die Zusammensetzung des Dampfes für verschiedene Mischungsverhältnisse der Schmelze ermittelt; die Ergebnisse $\left(\frac{\varphi}{1+\varphi}\cdot 100\right.$ als Funktion des K-Anteils der Schmelze) sind in Fig. 5 eingetragen. Von diesen Werten sind die beiden mit Kreisen umgebenen Punkte bei höheren Temperaturen (248° und 243° C) gefunden. Da sie, wie die Figur zeigt, nicht wesentlich aus der Reihe der anderen Messungen herausfallen, halten wir es für zulässig, in dem Bereich unserer Versuche (von 220° bis 245° C) das Verhältnis φ als von der Temperatur unabhängig zu betrachten. Dementsprechend ist für ein Mischungsverhältnis der Schmelze von 48% K zu 52% Na, wie es für die Lichtausbeuteversuche stets innegehalten wurde, durchweg der aus der Kurve in Fig. 5 abgelesene Wert von $\frac{\varphi}{1+\varphi}=0{\cdot}07$ (und damit $\varphi=0{\cdot}075$) angesetzt worden.

Lichtstärkenmessung.

Die „messbare" Gesamtlichtstärke wurde mit Hilfe eines LUMMER-BRODHUNschen Photometers gemessen. Als Vergleichslampe wurde eine kleine Taschenlampenbirne, die mit Gelbfilter auf 0·025 HK geschwächt war, verwendet. Die Lichtstärke einer solchen Lampe ändert sich während der Brenndauer (zunächst rascher, später langsamer), so dass sie häufig mit einer Normal-Hefner-Lampe verglichen werden musste. Bei ausreichender Übung konnten trotz des Farbunterschieds Lichtstärken bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ HK hinab noch gemessen werden.

Um von der „messbaren" Lichtstärke auf die „wahre" Lichtstärke zu kommen (die man zur Kontrolle der Konstanz der letzteren bei gleichbleibender Temperatur, zur Feststellung der Lichtausbeute sowie zur Auswertung der Überhitzungsversuche braucht), muss man, wie schon ausgeführt, die Veränderung der Durchlässigkeit der beschlagenen Wand mit wachsender Niederschlagsdicke in Rechnung setzen. Hierzu wurde einerseits bei jeder Lichtstärkenmessung die seit der Zündung der Flamme verstrichene Zeit notiert, andererseits musste bei den Lichtausbeuteversuchen der Endwert der vom Niederschlag verursachten Lichtabsorption nach Abschluss eines jeden Versuchs durch Einführung eines Lämpchens in das beschlagene Rohr und Bestimmung der Gesamtabsorption festgestellt werden. Dabei konnte, wie eine eingehende Durchrechnung gezeigt hat, der ungleichmässigen Verteilung des Niederschlags (durch die die verschiedenen Teile der Flamme in verschiedenem Masse geschwächt werden), dadurch Rechnung getragen werden, dass man den arithmetischen Mittelwert dreier Absorptionskoeffizienten zugrunde legt, die man in der Höhe der Düsenmündung und 1·5 cm über und unter derselben ausmisst. Bei den Überhitzungsversuchen konnte der Endwert der Absorption, wie auf S. 429/430 ausgeführt, unmittelbar aus den Messungen der Lichtstärken am Anfang und Ende jeder Messreihe bei gleicher Temperatur gefunden werden.

Zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung wird eine andere Art von Absorptionsmessung ausgeführt. Und zwar wird in das Rohr eine Lampe eingeführt, die von einer Kappe umschlossen ist, die nur durch eine kleine Öffnung ein enges Strahlenbündel senkrecht auf einen kleinen Bezirk der Wand auffallen lässt. Die Schwächung eines solchen Strahlenbündels ist ein Mass für die Niederschlagsdicke, das im voraus einmal empirisch an einer mit dem gleichen Salz beschlagenen Glaswand (deren Belagdicke nach der Photometrierung

chemisch bestimmt wurde) festgelegt worden war[1]). Eine Kontrolle und zugleich eine Bestätigung einer derartig bestimmten Niederschlagsverteilung ergab sich in jedem einzelnen Versuch dadurch, dass das Integral der optisch bestimmten Niederschlagskurve sich mit der chemisch bestimmten gesamten Niederschlagsmenge deckte.

Zusammenfassung.

Aus Kaliumdampf mit einer Beimengung von etwa 7 Molproz. Natriumdampf einerseits und Cl_2- bzw. Br_2-Gas andererseits wurden hochverdünnte Flammen erzeugt. Für das Auge überwiegt in solchen Flammen das Licht der D-Linien; die Messung ihrer Lichtstärke erfasst also lediglich den vom Natriumdampf emittierten Anteil ihres Lichts.

Untersucht wurden hauptsächlich:

1. Die Lichtausbeute, insbesondere in ihrer Abhängigkeit vom Druck des Alkalimetalldampfes in der Flamme.

2. Die Einwirkung der Überhitzung der Reaktionszone auf die Lichtstärke.

3. Die Verteilung von Licht und Niederschlag der Flamme.

Alle drei Messreihen bestätigen die theoretische Erwartung, dass die Flammen sich gemäss dem Typus I verhalten, bei dem die Anregung des Lichts von der Zersetzung eines Alkalidampfmoleküls ausgeht. Aus den unter 2. erwähnten Überhitzungsversuchen berechnet sich die Dissoziationswärme des betreffenden Alkalidampfmoleküls zu 12·5 kcal. Das steht in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung, dass es sich hier nicht um Natriummoleküle, sondern entweder um K_2- oder um KNa-Moleküle handelt. Als wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus ergibt sich:

1. Primärreaktion $\quad K + Cl_2 = KCl + Cl.$

2. Sekundärreaktion $\quad \begin{cases} K_2 + Cl = KCl' + K \\ KCl' + Na = KCl + Na'. \end{cases}$

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Polanyi auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[1]) Polanyi und Schay, loc. cit., S. 57.

Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässerigen Lösungen.

Von

Hans Fromherz und **Wilhelm Menschick.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 30.)

Es wurden die Absorptionskurven der Alkalihalogenide in wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration zwischen Sättigung und grosser Verdünnung durchgemessen. Es wurde hierbei 1. geprüft, ob die von verschiedenen Autoren im Gebiet > 250 mμ gefundenen Absorptionsbanden den reinen Salzen zukommen oder von Verunreinigungen herrühren; es wurde 2. systematisch die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption und 3. die Veränderung der Absorption in Mischlösungen der Alkalihalogenide untersucht.

I. Einleitung.

Die optischen Eigenschaften starker Elektrolyte in verschieden konzentrierten Lösungen sind in neuerer Zeit schon mehrfach herangezogen worden, um einen tieferen Einblick in die Kräfteverhältnisse konzentrierter Lösungen und in die gegenseitige Beeinflussung der Lösungsbestandteile zu gewinnen. Insbesondere haben zu diesem Zweck FAJANS und seine Mitarbeiter[1]) die Refraktion wässeriger Lösungen und ihre Änderung mit der Konzentration eingehend untersucht. Es ergab sich hierbei, dass, analog wie bei der Bildung von Kristallen aus freien Ionen[2]), für den Konzentrationsgang der Refraktion die Deformierbarkeit und die deformierende Wirkung der Anionen und Kationen massgebend sind in dem Sinne, dass beim Konzentrieren der Lösungen die Molekularrefraktion sinkt oder steigt, je nachdem die verfestigende Wirkung des Kations auf das Anion stärker oder schwächer ist als die lockernde Wirkung des Anions auf das Kation. Die Grösse der Refraktionsänderungen beim Konzentrieren der Lösungen hängt ausser von den genannten Eigenschaften der Ionen

[1]) Vgl. „Refraktometrische Untersuchungen", Mitteilungen III, V, VII bis XIV von K. FAJANS, H. KOHNER, W. GEFFCKEN und M. L. GRESSMANN. Nähere Literaturangaben in VII: K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 507. 1928, in XI: W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929 und in XIV: K. FAJANS und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 241. 1930. [2]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. K. FAJANS, Z. Krist. **61**, 18. 1925. **66**, 321. 1928.

auch von der Tendenz zur Bildung von Assoziationsprodukten ab; es ergibt sich daher die Möglichkeit, aus refraktometrischen Daten Rückschlüsse auf den Assoziationsgrad von konzentrierten Lösungen zu ziehen. Die Ableitung dieser Regelmässigkeiten war insbesondere dadurch möglich, dass als Ausgangspunkt der Untersuchung die Gruppe der Alkalihalogenide diente, innerhalb welcher die deformierende Wirkung und die Deformierbarkeit in weiten Grenzen variieren.

Nun liegen bekanntlich nach der Dispersionstheorie den Änderungen in der Molekularrefraktion Änderungen im Absorptionsspektrum zugrunde; und zwar sollte sich eine Verminderung der Refraktion (Verfestigung im Sinne der Refraktion) in einer Verschiebung der hierfür massgebenden ultravioletten Absorptionsbande nach kürzeren Wellen oder in einer Erniedrigung der Bande (Verminderung der Übergangswahrscheinlichkeit) äussern; umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der refraktometrischen Lockerung.

Derartige Effekte scheinen bei der von v. HALBAN und Mitarbeitern[1]) festgestellten Konzentrationsabhängigkeit der Absorption der Alkalinitrate vorzuliegen; die Stärke der Effekte nimmt hier ausser mit der Konzentration auch mit der deformierenden Wirkung der Kationen (von *Cs* bis *Li*) zu. Hierbei ist auch mit der Möglichkeit zu rehnen, dass sich Assoziationsprodukte bilden (z. B. undissoziierte Moleküle oder Komplexionen), was sich durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden bemerkbar macht, wie dies im Falle von *Zn*-, *Cd*- und *Hg*-Jodid in alkoholischer Lösung[2]), und im Falle von $CuCl_2$ und $CuBr_2$[3]) beim Konzentrieren der Lösungen schon früher nachgewiesen wurde.

Um nun zu einer genaueren Übersicht über die Absorptionsverhältnisse bei Elektrolytlösungen zu gelangen und insbesondere um einen Zusammenhang zwischen deren Verhalten bei der Refraktion und bei der Absorption zu gewinnen, schien es angebracht, in erster Linie die Absorptionsbanden der Alkalihalogenide, bei welchen die einfachsten Verhältnisse zu erwarten waren, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration systematisch zu unter-

[1]) H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. [2]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [3]) H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929, im folgenden als I zitiert.

suchen, und hierdurch unter anderem die Ermittlung des gegenseitigen Einflusses der beteiligten Anionen und Kationen aufeinander zu versuchen.

II. Frühere Messungen.

Quantitative Messungen der Lichtabsorption von Alkalihalogeniden in Lösung hat HANTZSCH[1]) und SCHEIBE[2]) ausgeführt. HANTZSCH konnte zeigen, dass die Lichtabsorption der Jodide am weitesten nach längeren Wellen reicht, dann folgen die Bromide, die Chloride und erst ganz im entfernten Ultraviolett unterhalb von 200 mμ beginnen die Fluoride zu absorbieren. SCHEIBE konnte neuerdings die Absorption bis ins Vakuumultraviolett verfolgen und die Lage und Höhe der einzelnen Absorptionsbanden bestimmen, wie sie in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

	Maximum: λ in mμ	Höhe: $\log k_{max}$
J^-	I. 226	4·1
	II. 194	4·1
Br^-	I. 199·5	4·04
	II. etwa 190	4·08
Cl^-	181	etwa 4·0

Was die Konzentrationsabhängigkeit der Banden betrifft, so stellte HANTZSCH[3]) bei steigender Konzentration wässeriger Lösungen eine Verschiebung nach Rot des nach längeren Wellen abfallenden Astes der Absorptionsbande von *NaBr* und *NaJ* fest. SCHEIBE[4]) konnte keine Verschiebung des Jodionmaximums in Abhängigkeit von der Konzentration wässeriger Lösungen im Intervall $c = 0$ bis $c \approx 1$ mol. feststellen. Der von HANTZSCH beobachtete Effekt würde demnach nur eine Verbreiterung am Fuss der Bande darstellen. Andererseits fand SCHEIBE eine Verschiebung der Jodidbande gegenüber ihrer Lage in verdünnter wässeriger Lösung nach kürzeren Wellen bei der Auflösung von *KJ* in Alkohol oder in konzentrierter wässeriger $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösung[5]).

[1]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929. [3]) A. HANTZSCH, loc. cit. [4]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [5]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926.

Ausser den hohen Absorptionsbanden, denen in der Umgebung ihres Maximums eine der Stärke nach schon metallische Absorption entspricht[1]), und welche nach FRANCK und SCHEIBE[2]) durch die Entfernung eines Elektrons aus den hydratisierten Halogenionen bedingt sind, wurde von einer Reihe von Forschern[3]) gelegentlich ihrer Extinktionsmessungen an konzentrierten Alkalihalogenidlösungen im Gebiet längerer Wellen teils merkliche Absorption beobachtet, teils sind sogar selektive Absorptionsbanden gefunden worden, deren Höhe aber nur etwa $^1/_{100\,000}$ der hohen Banden beträgt. In der Tabelle 2 sind die in der Literatur angegebenen Absorptionsmaxima nach entsprechender Umrechnung zusammengestellt[4]).

Tabelle 2.

Salz	Autoren: BRANNIGAN und MACBETH		HÜTTIG und KELLER		MÜLLER	
	λ_{max} mμ	log k_{max}	λ_{max} mμ	log k_{max}	λ_{max} mμ	log k_{max}
LiCl	265	8·7—10	270	8·65—10	nicht gemessen	
NaCl	265	8·7—10	nicht gemessen		—	—
KCl	nicht gemessen		„	„	—	—
RbCl	260	9·5—10	„	„	—	—
CsCl	nicht gemessen		„	„	295	8·6—10
LiBr	„	„	272 300	9·2—10 8·8—10	nicht gemessen	
NaBr	290	9·0—10	nicht gemessen		—	—
KBr	277	8·8—10	„	„	—	—
RbBr	nicht gemessen		„	„	—	—
CsBr	„	„	„	„	—	—
LiJ	357	8·7—10	355	9·5—10	nicht gemessen	
NaJ	356	8·5—10	nicht gemessen		315	8·8—10
KJ	355	8·8—10	„	„	starke Absorption	
RbJ	355	9·0—10	„	„	325	8·8—10
CsJ	355	9·1—10	„	„	nicht gemessen	

Es war von vornherein nicht von der Hand zu weisen, dass man die eine oder andere der schwachen Banden einem Assoziationsprodukt in der Lösung zuordnen könnte. Wahrscheinlicher war aber die Ver-

[1]) Vgl. I, S. 37. [2]) J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 22. 1928. [3]) P. J. BRANNIGAN und A. K. MACBETH, J. chem. Soc. London **109**, 1277. 1916. G. F. HÜTTIG und M. KELLER, Z. Elektrochem. **31**, 390. 1925. L. A. MÜLLER, Ann. Physik **82**, 39. 1927. Vgl. auch G. F. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928. [4]) Vgl. I, S. 12.

mutung, dass es sich bei derartig schwachen Banden um Verunreinigung der betreffenden Lösungen handelt[1]), wie das in der Tat für eine Anzahl von Fällen HANTZSCH[2]) dadurch gezeigt hat, dass nach sorgfältiger Reinigung bei *LiCl*, *NaCl*, *NaBr*, *KBr* und *NaJ* die fraglichen Absorptionsbanden verschwinden, also von Verunreinigungen herrühren. Eine diesbezügliche Untersuchung auch noch anderer Alkalihalogenide erschien aber wünschenswert.

Eine Lücke in den bisherigen Ergebnissen bestand unter anderem darin, dass die verschiedenen Autoren entweder nur bei verdünnten, daher wenig absorbierenden Lösungen die hohen Maxima der Halogenionen im entfernteren Ultraviolett oder nur bei konzentrierten Lösungen im näheren Ultraviolett die fraglichen schwachen Banden untersucht hatten, so dass über die Konzentrationsabhängigkeit der ganzen Absorptionskurve bisher noch keine Kenntnisse vorliegen.

III. Plan der Untersuchung.

Um einen Vergleich mit den früheren Messungen zu ermöglichen, war es bei unserer Fragestellung angebracht, die gesamten Extinktionskurven von $\log k \approx 4$ bis $\log k \approx -2$ für die verschiedenen konzentrierten Lösungen der sorgfältig gereinigten Salze durchzumessen. Es wurden die Lösungen der folgenden Salze untersucht:

LiCl, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl*,
LiBr, *NaBr*, *KBr*,
LiJ, *NaJ*, *KJ*.

Die Konzentration der Versuchslösungen wurde zwischen Sättigung und grosser Verdünnung variiert. Je nach der Grösse der auftretenden Veränderung der Absorptionskurven wurde eine Reihe mittlerer Konzentrationen eingeschaltet. Schliesslich wurde auch die Beeinflussung der Jodid- bzw. Bromidbande durch Alkalichloride von verschiedener Konzentration untersucht.

IV. Herstellung der Salze und der Lösungen.

Die Herstellung von *KCl*, *KBr*, *KJ*, *NaCl* und *NaBr* wurde in einer früheren Arbeit[3]) bereits beschrieben. *LiCl*, *RbCl*, *CsCl*, *LiBr* und *NaJ* konnten als reine Salze von früheren thermochemischen und

[1]) Vgl. I, S. 37. [2]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926. Siehe auch G. F. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928.
[3]) Vgl. I, S. 9.

refraktometrischen Messungen des hiesigen physikalisch-chemischen Laboratoriums[1]) übernommen werden und wurden ohne weitere Reinigung zur Messung verwendet, ausser *LiCl* und *LiBr*, die noch einmal aus Wasser umkristallisiert wurden.

LiJ. Aus den zu den Messungen verwendeten *LiCl*-Lösungen wurde mit Na_2CO_3 (de Haën) Li_2CO_3 ausgefällt und bis zum Verschwinden der Chloridreaktion ausgewaschen. Das Carbonat wurde in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Jodwasserstoffsäure gelöst, die Lösung filtriert und eingedampft, das *LiJ* aus Wasser umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen. Die schneeweissen feinen Nadeln wurden im Vakuum vom Alkohol befreit. Die verwendete Jodwasserstofflösung wurde durch Reduktion von Jod (Jodum resublimatum, Mercks garantiert reines Reagens) mit Schwefelwasserstoff [dargestellt aus Schwefelnatrium (de Haën, pro Analysi) und 50 % iger Schwefelsäure], Abfiltrieren vom Schwefel und fraktionierte Destillation erhalten.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in gleicher Weise, wie in der früheren Arbeit[2]) beschrieben wurde. Die konzentrierten Lösungen der Jodide wurden vor der Messung katalytisch hydriert, noch in der Wasserstoffatmosphäre vom Platinmohr getrennt und unter Stickstoff aufbewahrt[3]). Letzterer wurde nach jeder Flüssigkeitsentnahme erneuert.

Die Konzentrationen (Mol pro Liter) der Chlorid- und Bromidlösungen wurden durch gewichtsmässige Analyse und Dichtebestimmung ermittelt[4]).

LiCl und *LiBr* wurden als *AgCl* bzw. *AgBr* gravimetrisch bestimmt.

Die Konzentrationen der Lösungen von *NaCl*, *NaBr*, *KCl*, *KBr*, *RbCl* und *CsCl* wurden durch Eindampfen einer abgewogenen Menge Lösung und Trocknen bei 160° im Vakuum bestimmt.

Die Konzentration der Jodidlösungen wurde nach Kolthoff[5]) jodometrisch bestimmt durch Zugabe überschüssiger KJO_3-Lösung, Ansäuern mit Weinsäure, Neutralisieren nach 3 Minuten mit sekundärem *Na*-Phosphat und Titrieren mit Thiosulfat.

---

[1]) *LiCl*: E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Ch. **121**, 361. 1926. *LiBr*: E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Ch. **133**, 129. 1928. Über *RbCl*, *CsCl*, welche von Dr. M. Kohler über die Jodadditionsverbindungen gereinigt wurden, sowie über *NaJ* vgl. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. [2]) Vgl. I, S. 11. [3]) Vgl. I, S. 9. [4]) Vgl. I, S. 11. [5]) J. M. Kolthoff, Die Massanalyse, Bd. II, S. 366. Berlin 1927.

Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Urlösungen volumetrisch hergestellt.

Die Konzentration der Mischlösungen von Jodid bzw. Bromid mit Chlorid war durch ihre Herstellung gegeben; J^- (1 mol.) — $LiCl$ (6 mol.) durch Mischen abgemessener Volumina der konzentrierten LiJ- und $LiCl$-Lösung und Auffüllen im Messkolben; J^- (0·001 mol.) — $LiCl$ (6 mol.) durch Einwägen von reinem trockenem KJ und Auffüllen mit $LiCl$ (6 mol.)-Lösung; J^- (0·005 mol.) — $NaCl$ (4·8 mol.), J^- (0·007 mol.) — KCl (3·5 mol.) und Br^- (0·8 mol.) — $NaCl$ (4 mol.) durch Einwägen der Salze und Lösen im Messkolben.

V. Messungen.

a) Vorbemerkungen.

Für die Absorptionsmessungen verwendeten wir die in den früheren Arbeiten[1]) beschriebene Anordnung. Die Definition des Extinktionskoeffizienten k erfolgt auf Grund des BEER-LAMBERTschen Gesetzes in der Form $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$; die Konzentration c wird in Mol/Liter, die Schichtdicke d in Zentimeter angegeben. Die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten k ist 2 bis 4 %[1]).

In der Tabelle 3 sind die Konzentrationen der untersuchten Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Salz	Konzentration	Graphisch[2]) dargestellt in
$LiCl$	a) 10·84 Mol/Liter	Fig. 1
$LiCl$	b) 6·503 „	„ 1
$LiCl$	c) 2·164 „	„ 1
$LiCl$	d) 0·0987 „	„ 1
$LiCl$	e) 0·00987 „	„ 1
$LiBr$	a) 10·55 „	„ 1
$LiBr$	b) 6·256 „	„ 1
$LiBr$	c) 2·661 „	„ 1
$LiBr$	d) 0·0626 „	„ 1
$LiBr$	e) 0·000626 „	„ 1

[1]) H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 301. 1928. Vgl. I, S. 6. [2]) Um die teilweise ziemlich kleinen Verschiebungseffekte deutlicher hervortreten zu lassen, wurde der Abszissenmassstab gegenüber den Figuren der früheren Arbeiten (z. B. I) auf das Doppelte vergrössert.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Salz	Konzentration	Graphisch dargestellt in
LiJ	a) 7·465 „	„ 1
LiJ	b) 2·986 „	„ 1
LiJ	c) 1·120 „	„ 1
LiJ	d) 0·0112 „	„ 1
LiJ–*LiCl*, Mischlösung	c_{LiJ} = 0·896 „ c_{LiCl} = 6·502 „	„ 1
LiJ—*LiCl*, Mischlösung	c_{LiJ} = 0·001542 „ c_{LiCl} = 6·503 „	„ 1
LiJ—*LiCl*, Mischlösung	c_{LiJ} = 0·00868 „ c_{LiCl} = 3·540 „	„ 1
NaCl	a) 3·521 „	„ 2
NaCl	b) 0·0465 „	„ 2
NaBr	a) 3·842 „	„ 2
NaBr	b) 2·887 „	„ 2
NaBr	c) 0·00513 „	„ 2
NaJ	a) 7·970 „	„ 2
NaJ	b) 2·551 „	„ 2
NaJ	c) 0·797 „	„ 2
NaJ	d) 0·00797 „	„ 2
NaJ—*NaCl*, Mischlösung	c_{NaJ} = 0·00535 „ c_{NaCl} = 4·758 „	„ 2
NaBr—*NaCl*, Mischlösung	c_{NaBr} = 0·806 „ c_{NaCl} = 4·268 „	„ 2
KCl	a) 3·888 „	„ 3
KCl	b) 0·0778 „	„ 3
KBr	a) 4·280 „	„ 3
KBr	b) 4·152 „	„ 3
KBr	c) 0·001147 „	„ 3
KJ	a) 5·235 „	Fig. 2
KJ	b) 1·896 „	„ 3
KJ	c) 0·696 „	„ 3
KJ	d) 0·00418 „ 0·001543 „	„ 3
KJ—*KCl* Mischlösung	c_{KJ} = 0·00744 „ c_{KCl} = 3·547 „	„ 3
RbCl	a) 4·445 „	„ 4
RbCl	b) 1·812 „	„ 4
RbCl	c) 0·0632 „	„ 4
CsCl	a) 5·494 „	„ 4
CsCl	b) 1·617 „	„ 4
CsCl	c) 0·0676 „	„ 4

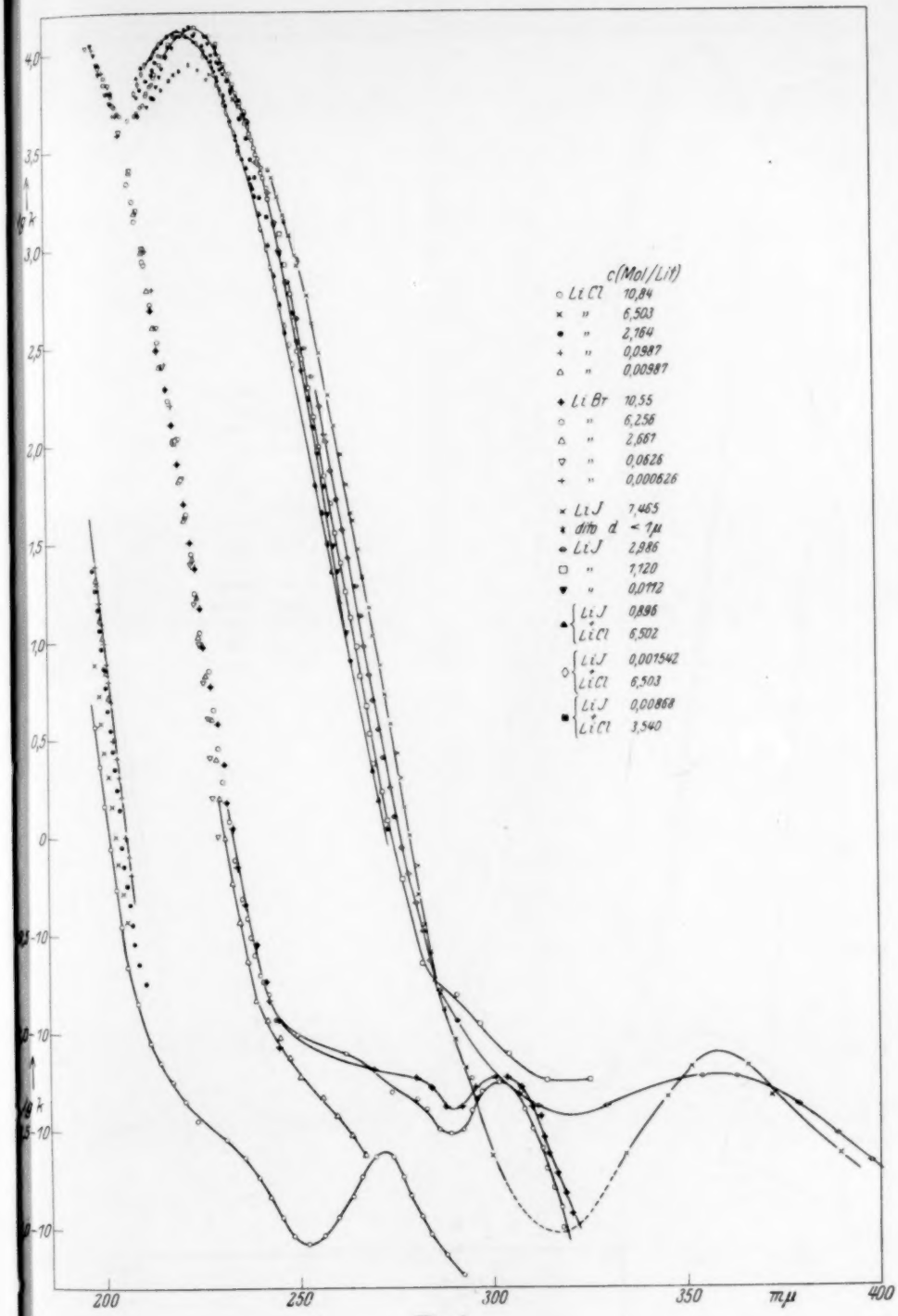
c(Mol/Lit)
○ LiCl 10,84
× " 6,503
● " 2,164
+ " 0,0987
△ " 0,00987
◆ LiBr 10,55
○ " 6,256
△ " 2,667
▽ " 0,0626
+ " 0,000626
× LiJ 7,465
* dito d < 1μ
● LiJ 2,986
□ " 1,120
▼ " 0,0112
▲ LiJ + LiCl 0,896 6,502
◇ LiJ + LiCl 0,001542 6,503
■ LiJ + LiCl 0,00868 3,540
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
200
250
300
350
mμ
400

Fig. 1.

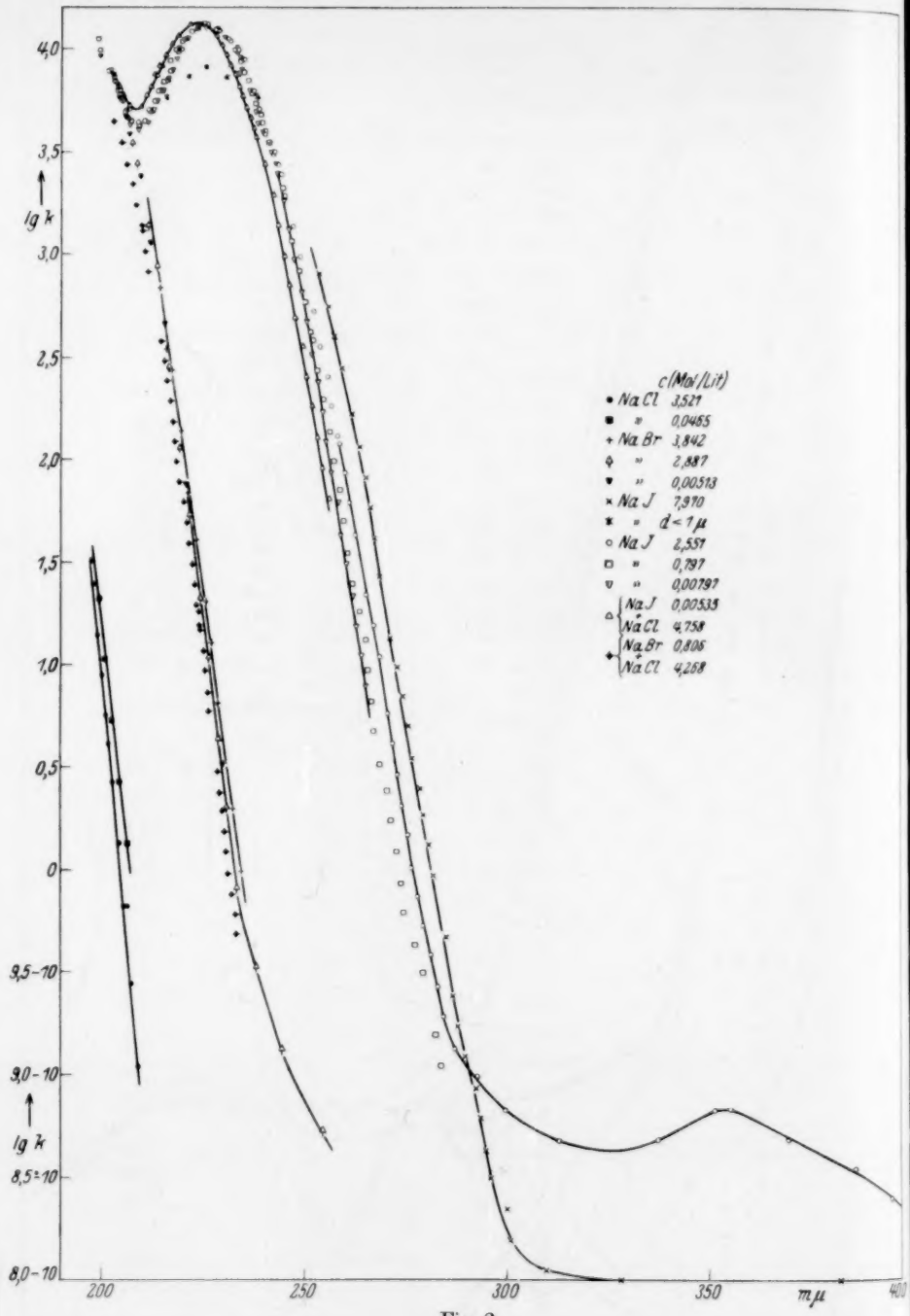
4,0
3,5
lg k
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
9,5-10
9,0-10
lg k
8,5-10
8,0-10
200
250
300
350
mμ
c (Mol/Lit)
Na Cl 3,521
" 0,0485
Na Br 3,842
" 2,887
" 0,00513
Na J 7,910
" d < 1 μ
Na J 2,557
" 0,797
" 0,00797
Na J 0,00535
Na Cl 4,758
Na Br 0,806
Na Cl 4,268

Fig. 2.

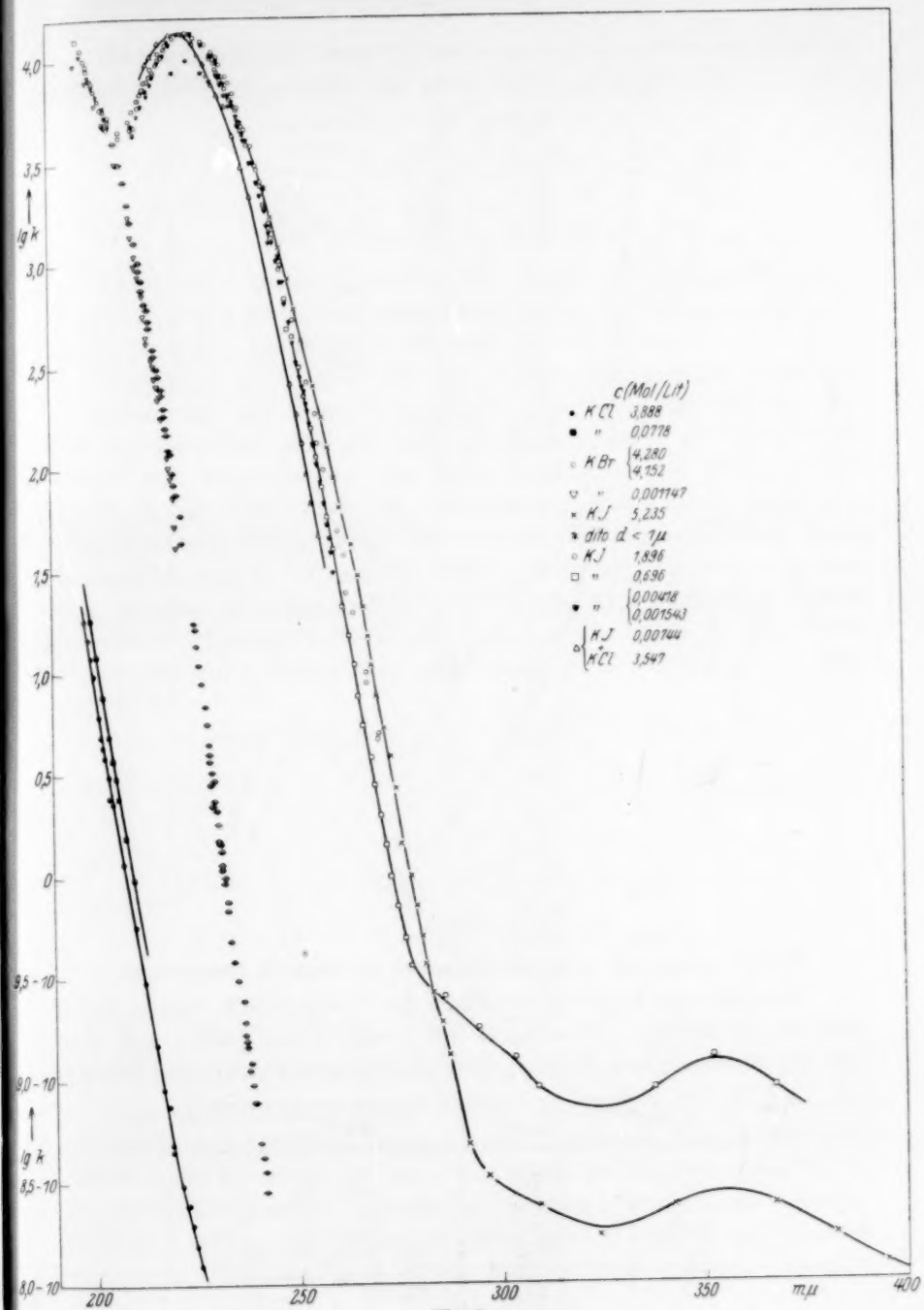
c(Mol/Lit)
KCl 3,888
" 0,0778
KBr 4,280
4,152
" 0,001147
KJ 5,235
dito d < 1μ
KJ 1,896
" 0,696
" 0,00478
0,001543
KJ 0,00744
KCl 3,547
4,0
3,5
lg k
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
9,5 - 10
9,0 - 10
lg k
8,5 - 10
8,0 - 10
200
250
300
350
mμ
400

Fig. 3.

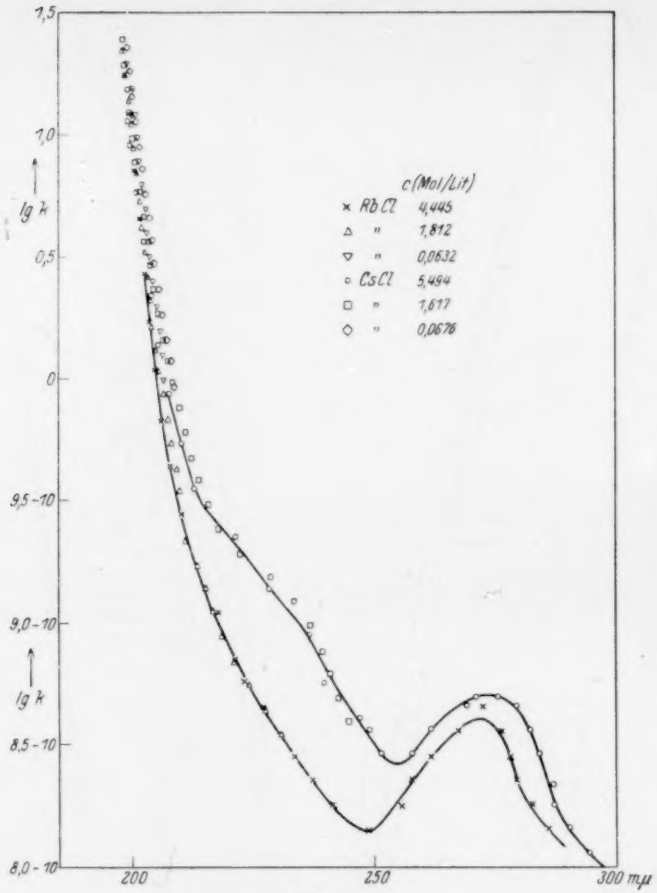

Fig. 4.

b) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

Wie aus den Kurven der Fig. 1 bis 4 ersichtlich, treten kleine Maxima im näheren Ultraviolett bei verschiedenen Salzen auf, ähnlich wie sie von anderen Autoren früher beobachtet wurden, nämlich bei:

Salz	λ_{max} mμ	log k_{max}
LiCl	272	8·4 —10
RbCl	272	8·65—10
CsCl	273	8·7 —10
LiBr	202	8·8 —10
LiJ . . .	359	8·4—10 bis 8·3—10
NaJ . . .	354	7·9—10 „ 8·8—10
KJ	353	8·4—10 „ 9·1—10

Ferner zeigen sich einige Absorptionsstellen als Wendepunkte im untersten Teil der grossen Halogenidbanden, nämlich bei:

Salz	$\lambda_{m\mu}$	log k
LiCl . . .	230	8·5—10
CsCl . . .	230	9·1—10
LiBr . . .	270	8·8—10

Die übrigen Salze, nämlich *NaCl*, *NaBr*, *KCl* und *KBr* zeigen überhaupt keine Andeutung einer Absorption ausser der grossen Bande des Halogenions im äusseren Ultraviolett.

Auffallend war, dass bei den Chloriden gerade diejenigen Lösungen, die ein kleines Maximum (immer in der Gegend von 270 mμ) aufweisen, sich während der Messung durch eine grün-blaue Fluorescenz auszeichneten, die beim Abschirmen des ultravioletten Lichts durch eine Glasplatte verschwand, also durch irgendeine Ultraviolettabsorption erregt sein musste. Da nun dieselben Salze im Institut vorher zu anderen Messungen verwendet worden waren (vgl. Abschn. IV), bei welchen Berührung der Salzlösungen mit Vaseline nicht ausgeschlossen war, Vaseline aber ebenfalls grün-blaue Fluorescenz im ultravioletten Licht zeigt, wurden folgende Versuche angestellt:

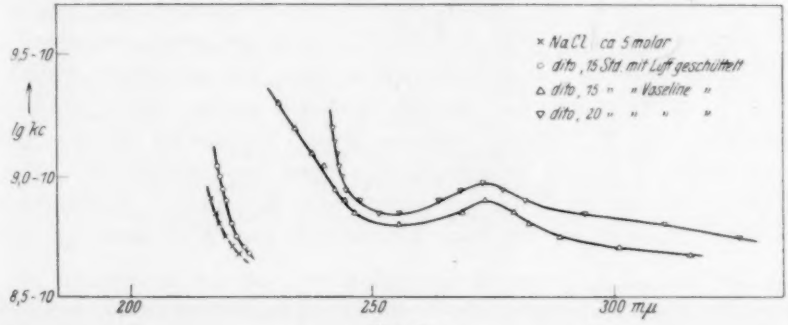

Fig. 5.

Das Absorptionsspektrum einer konzentrierten *NaCl*-Lösung wurde mit einem Teil der Lösung direkt, mit einem zweiten Teil nach 15stündigem Schütteln mit Luft, mit einem dritten Teil nach ebenso langem Schütteln mit amerikanischer Vaseline aufgenommen. Letztere Aufnahme wurde nach weiterem 5stündigem Schütteln mit Vaseline wiederholt. Wie aus Fig. 5 zu erkennen ist, besitzt die mit Vaseline

geschüttelte Lösung tatsächlich ein Absorptionsmaximum bei 273 mμ, während sowohl die ursprüngliche als auch die mit Luft geschüttelte Lösung in diesem Spektralgebiet keine Andeutung einer Absorption erkennen lässt. Da gleichzeitig mit dem Absorptionsmaximum bei 273 mμ auch hier die grün-blaue Fluorescenz auftrat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die bei den vorhin genannten Salzen gefundene Bande bei 272 bis 273 mμ irgendeiner in der Vaseline enthaltenen Substanz zukommt, die bei der Salzreinigung sehr schwer entfernbar ist. Es liegt nahe, als Träger dieser Absorption ein Benzolderivat zu vermuten, da der Benzolkern, namentlich wenn er mit Seitenketten belastet ist, ein starkes Absorptionsmaximum in dem fraglichen Gebiet aufweist (siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN), z. B. für Xylol: $\lambda_{max} = 268$ mμ, $\log k = 2{\cdot}8$; für Benzoesäure: $\lambda_{max} = 270$ mμ, $\log k = 3{\cdot}1$; für Naphthalin: $\lambda_{max} = 274$ mμ, $\log k = 3{\cdot}8$; für Zimtsäure: $\lambda_{max} = 271$ mμ, $\log k = 4{\cdot}3$[1]).

Das einzige bei den Bromiden aufgefundene Maximum ($\lambda = 302$ mμ bei *LiBr*) wurde nicht weiter untersucht. Auf keinen Fall gehört es dem durch etwaige Oxydation an der Luft gebildeten Br_3^--Ion an, da dessen Absorptionsmaximum nach P. JOB bei 264 mμ liegt[2]); es dürfte aber irgendeine andere Verunreinigung für dasselbe verantwortlich sein.

Das Auftreten einer Bande bei 350 bis 360 mμ bei den von den verschiedenen Autoren (vgl. Tabelle 2, S. 442) und auch von uns (vgl. S. 450) gemessenen Jodidlösungen ist, wie in einer früheren Arbeit[3]) im Falle des *KJ* bereits erörtert wurde, auf Grund der Messungen von WINTHER[4]) auf die durch Oxydation an der Luft in wechselnder Menge gebildeten J_3^--Ionen zurückzuführen. Dementsprechend ist die Höhe der Bande von Messung zu Messung verschieden. Ebenso ist die von BRANNIGAN und MACBETH (loc. cit.)

---

[1]) Die von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926) geäusserte Vermutung, dass die bei konzentrierter Salzsäure an der gleichen Stelle gefundene Absorptionsbande einer Trichlorwasserstoffsäure zukomme, verliert dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Spuren von Chlor in Alkalihalogenidlösung in diesem Spektralbereich überhaupt keine Absorption hervorrufen, wohl aber bei 233 mμ (näheres vgl. aus einer binnen kurzem folgenden Arbeit von H. DIAMOND und H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B). 1930), wo andererseits aber die Chloridlösungen, die ein Maximum bei 273 mμ zeigen, nur schwach absorbieren. [2]) P. JOB, Ann. Chim. **9**, 143, 145. 1928. [3]) Vgl. I, S. 15. [4]) CHR. WINTHER, Z. physikal. Ch. **108**, 236. 1924.

gefundene Abhängigkeit der Höhe des Maximums von der Konzentration auf Grund der oben erwähnten Untersuchungen von WINTHER über die J_3^--Salze als eine Eigenschaft der J_3^--Bande anzusehen.

c) Die Veränderung der Absorptionskurven mit der Konzentration.

Ein Blick auf die Fig. 1 bis 4 zeigt, dass sich die hohen Banden der Alkalihalogenidlösungen, deren Existenz und Zugehörigkeit zu den Halogen*ionen* ja schon von HANTZSCH[1]) und vor allem von SCHEIBE[2]) nachgewiesen wurde, in einer für das betreffende *Halogenion* charakteristischen Weise mit der Konzentration ändert.

Während bei Chloriden innerhalb des ganzen der Messung zugänglichen Bereichs die Absorptionskurve mit steigender Konzentration nach Ultraviolett verschoben wird, zeigen die Bromide eine schwache, die Jodide eine starke Rotverschiebung des nach längeren Wellen abfallenden Kurvenzweiges, besonders im unteren Teil; die Kationen lassen — innerhalb der Fehlergrenze der Methode — keinen spezifischen Einfluss erkennen. Den nach kürzeren Wellenlängen abfallenden Kurvenzweig der Jodidbande kann man wegen des Einflusses der zweiten Jodidbande bei 194 mμ (vgl. S. 441) nicht bis zu genügend kleinen Extinktionskoeffizienten verfolgen.

Um die Grösse der Verschiebungen als Funktion der Konzentration zu erhalten, wurden durch graphische Mittelung die Wellenlängen für verschiedene Werte von log k für jede einzelne gemessene Lösung festgestellt. Aus den so erhaltenen Werten wurden dann die Verschiebungen gegenüber der zugehörigen verdünntesten Lösung für die verschiedenen Werte von log k, nämlich für log $k = 0{\cdot}0$, $1{\cdot}0$ und $2{\cdot}0$, als Differenzen der entsprechenden Wellenlängen gewonnen[3]).

Der aus der Streuung der Messpunkte ermittelte mittlere spektrale Fehler der graphisch gemittelten Kurven schwankte etwa zwi-

---

[1]) A. HANTZSCH, loc. cit. [2]) G. SCHEIBE, loc. cit. [3]) Dass bei den verwendeten verdünnten Lösungen ($c < 0{\cdot}08$) die Grenzlage der Absorptionskurven für unendliche Verdünnung praktisch erreicht ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass die probeweise gemessenen Kurven für *LiCl*: $c = 0{\cdot}00987$ Mol/Liter, bzw. *LiBr*: $c = 0{\cdot}000626$ Mol/Liter mit denen für *LiCl*: $c = 0{\cdot}0987$ Mol/Liter bzw. *LiBr*: $c = 0{\cdot}0626$ Mol/Liter zusammenfallen. Als Bezugskurve zur Ermittlung der Grösse der Verschiebung wurde die verdünnteste Lösung des betreffenden Salzes gewählt und nicht etwa eine aus allen entsprechenden Halogeniden gemittelte Kurve für unendliche Verdünnung und zwar deshalb, weil so kleine Unregelmässigkeiten, besonders in den unteren Kurventeilen, die durch Spuren von Verunreinigungen verursacht sein können, bei der Differenzbildung in erster Näherung eliminiert werden.

schen 0·1 und 0·25 mμ für die einzelnen Kurven. Der mittlere Fehler für die Differenzen in λ kann demnach $\pm 0{\cdot}5$ mμ erreichen.

Die Ergebnisse der graphischen Mittelung und die Differenzen $\Delta\lambda$ sind in den Tabellen 4 bis 6 zusammengestellt, und die Verschiebungen $\Delta\lambda$ in der Fig. 6 (Cl^-), Fig. 7 (Br^-) und Fig. 8 (J^-) als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen. Die Kurvenpunkte sind in diesen Figuren für $\log k = 0{\cdot}0$, 1·0 und 2·0 mit 0, 1 und 2 signiert.

Tabelle 4 (zu Fig. 6)[1]).

LiCl	$c = 0{\cdot}00987$ $c = 0{\cdot}0987$	$c = 2{\cdot}164$		$c = 6{\cdot}503$		$c = 10{\cdot}84$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	206·4	205·3	− 1·1	203·7	− 2·7	201·9	− 4·5
1·0	201·0	200·0	− 1·0	198·0	− 3·0	—	—

NaCl	$c = 0{\cdot}0465$	$c = 3{\cdot}521$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	(207·2)	204·8	(− 2·4)
1·0	201·0	199·6	− 1·4

KCl	$c = 0{\cdot}0778$	$c = 3{\cdot}888$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	210·0	208·2	− 1·8
1·0	202·3	200·6	− 1·7

RbCl	$c = 0{\cdot}0632$	$c = 1{\cdot}812$		$c = 4{\cdot}445$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	207·2	206·3	− 0·9	205·4	− 1·8
1·0	201·1	200·3	− 0·8	199·9	− 1·2

CsCl	$c = 0{\cdot}0676$	$c = 1{\cdot}617$		$c = 5{\cdot}494$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	(208·6)	(208·4)	(− 0·2)	(207·0)	(− 1·6)
1·0	201·6	200·7	− 0·9	200·0	− 1·6

[1]) In Tabelle 4 sind die Werte für $\log k = 0$ bei *NaCl* und bei *CsCl* eingeklammert, erstere, weil sie extrapoliert wurden, letztere, weil ihnen wegen des schon deutlichen Einflusses von Verunreinigungen auf die Absorptionskurven in diesem Bereich geringeres Gewicht zuzusprechen ist.

Tabelle 5 (zu Fig. 7).

LiBr	$c = 0{\cdot}0626$ $c = 0{\cdot}000626$	$c = 2{\cdot}661$		$c = 6{\cdot}256$		$c = 10{\cdot}55$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	230·7	232·1	1·4	233·4	2·7	234·4	3·7
1·0	226·0	226·3	0·3	226·9	0·9	227·4	1·4
2·0	220·2	219·9	− 0·3	220·0	− 0·2	220·2	0

NaBr	$c = 0{\cdot}00513$	$c = 2{\cdot}887$		$c = 3{\cdot}842$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	231·7	222·8	1·1	234·0	2·3
1·0	226·3	226·5	0·2	227·3	1·0
2·0	220·2	220·2	0	220·4	0·2

KBr	$c = 0{\cdot}001147$	$c = 4{\cdot}152$ $c = 4{\cdot}280$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	230·7	232·5	1·8
1·0	226·0	227·1	1·1
2·0	220·2	220·9	0·7

Tabelle 6 (zu Fig. 8).

LiJ	$c = 0{\cdot}0112$	$c = 1{\cdot}120$		$c = 2{\cdot}986$		$c = 7{\cdot}465$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	271·9	274·6	2·7	277·4	5·5	280·2	8·3
1·0	264·3	266·2	1·9	268·1	3·8	271·2	6·9
2·0	256·5	257·6	1·1	259·2	2·7	262·2	5·7

NaJ	$c = 0{\cdot}00797$	$c = 0{\cdot}797$		$c = 2{\cdot}551$		$c = 7{\cdot}970$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	271·9	273·7	1·8	276·6	4·7	281·3	9·4
1·0	264·3	265·4	1·1	268·0	3·7	272·4	8·1
2·0	256·5	257·2	0·7	259·1	2·6	263·6	7·1

KJ	$c = 0{\cdot}00418$ $c = 0{\cdot}001543$	$c = 0{\cdot}696$		$c = 1{\cdot}896$		$c = 5{\cdot}235$	
$\log k$	$\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$	$\lambda_{m\mu}$	$\Delta\lambda_{m\mu}$
0·0	271·9	273·8	1·9	276·7	4·8	278·6	6·7
1·0	264·3	265·4	1·1	267·7	3·4	269·9	5·6
2·0	256·5	257·1	0·6	258·3	1·8	260·2	3·7

Aus der Fig. 6 (und Tabelle 4) und aus den Fig. 1 bis 4 ist für die Chloride folgendes zu ersehen:

1. Bei den Chloriden wird das, allerdings relativ kleine, der Messung zugängliche Stück der Absorptionskurve mit steigender Konzentration nahezu parallel zu sich selbst nach kürzeren Wellen verschoben[1]) (kein wesentlicher Unterschied in $\Delta\lambda$ für $\log k = 0{\cdot}0$ bzw. $1{\cdot}0$).

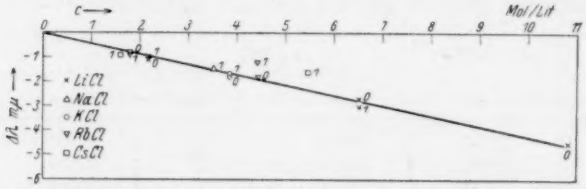

Fig. 6. Veränderung der Chloridbande mit der Konzentration.

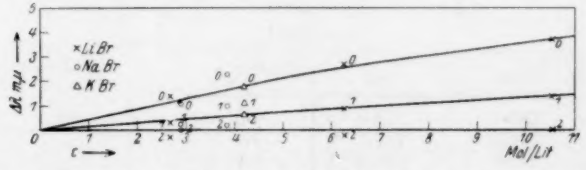

Fig. 7. Veränderung der Bromidbande mit der Konzentration.

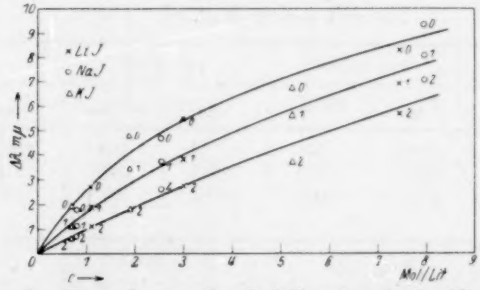

Fig. 8. Veränderung der Jodidbande mit der Konzentration.

2. Die Grösse der Verschiebung ist innerhalb der Fehlergrenzen angenähert proportional der Konzentration. Sie erreicht maximal einen Wert von 5 mμ (bei *LiCl*, $c = 10{\cdot}84$ mol.).

[1]) Aus der Ultraviolettverschiebung des relativ kleinen Stückes der Chloridabsorptionskurve kann man natürlich nicht mit Sicherheit auf eine Ultravioletterschiebung des Maximums schliessen. Es könnte sich auch nur um eine Verschmälerung der Bande handeln. Jedoch ist eine Verschmälerung einer Bande mit steigender Konzentration bei einem einfachen Ion aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich und noch niemals beobachtet worden.

3. Über einen individuellen Einfluss der Kationen lässt sich nichts Sicheres sagen; die Werte für die verschiedenen Chloride passen sich gleich gut der graphisch interpolierten Geraden an[1]).

Im Gegensatz zu den Chloriden zeigen die Bromide und die Jodide, wie aus Fig. 7 bzw. 8 (und Tabelle 5 bzw. 6) und aus den Fig. 1 bis 4 zu ersehen ist,

1. im unteren Teil der Absorptionskurven eine Verschiebung nach längeren Wellen bei steigender Konzentration. Bei den Bromiden ist die Verschiebung gering, bei den Jodiden ganz erheblich stärker [für $\log k = 0$ bei *LiBr* $c = 10{\cdot}5$ mol., $\Delta\lambda = +3{\cdot}5$ mμ, dagegen bei *NaJ* (8 mol.) $\Delta\lambda =$ etwa 9 mμ].

2. Die Absorptionskurven werden nicht wie bei den Chloriden parallel verschoben, konvergieren vielmehr mit steigenden Absorptionskoeffizienten und münden schliesslich ineinander ein [bei den Jodiden bei $\log k \approx 3{\cdot}5$, bei den Bromiden schon bei $\log k \approx 2$[2])]. Es ist stets $\Delta\lambda$ bei $\log k = 2 <$ als bei $\log k = 1 <$ als bei $\log k = 0$. Der Effekt besteht also nur in einer Verbreiterung der Bande. Die Konvergenz der Absorptionskurven bei steigendem $\log k$ kommt bei den Jodiden — in geringerem Masse auch bei den Bromiden — in der starken Abstufung der Funktionen: Verschiebung — Konzentration bei verschiedenem $\log k$ zum Ausdruck, wodurch die Fig. 7 und 8 im Gegensatz zur Fig. 6 ein fächerförmiges Aussehen erhalten.

3. Aus Fig. 8 ersieht man für die Jodide — und weniger deutlich aus Fig. 7 für die Bromide —, dass die Verschiebung für einen bestimmten Wert von $\log k$ hier nicht wie bei den Chloriden angenähert proportional der Konzentration ist, sondern dass $\frac{d\Delta\lambda}{dc}$ (die Neigung der Verbindungskurven für gleiche $\log k$) mit steigendem c deutlich kleiner wird.

4. Bei den Veränderungen der Absorptionskurve der Bromide und der Jodide mit der Konzentration lässt sich kein spezifischer Einfluss der Kationen erkennen.

[1]) Eine Abnahme des Effekts von *LiCl* bis *CsCl* findet sich in Fig. 6 angedeutet insofern, als sich die Punkte für *LiCl* und der benachbarten Chloride im Mittel mehr auf der unteren Seite der intrapolierten Geraden, die Punkte für *CsCl* und seiner Nachbarn mehr auf der rechten Seite befinden; jedoch liegen die Unterschiede zu dicht an der Fehlergrenze, um als sicher angesehen zu werden.

[2]) Etwaige kleine Verschiebungen für $\log k > 3{\cdot}5$ bzw. > 2 nach der einen oder der anderen Seite liegen innerhalb der Fehlergrenzen der vorliegenden Messungen.

Um zu erfahren, ob die Jodidbande ausser der starken Verbreiterung etwa auch eine Ultraviolettverschiebung bei steigender Konzentration analog der Chloridbande erfährt, ferner, ob vielleicht die Stärke der Gesamtabsorption einer Änderung unterliegt, war es vor allem wichtig festzustellen, wie sich das Maximum bei 226 mμ beim Übergang zu konzentrierteren Lösungen verhält.

Mit der dünnsten der in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Mikroküvetten von einer Schichtdicke von $d = 0{\cdot}0001$ cm kann man das Jodidmaximum ($\log k = 4{\cdot}1$) bei einer Höchstkonzentration von etwa 1·5 Mol/Liter gerade noch der Messung zugänglich machen. Bei dieser Konzentration war eine Veränderung des Maximums nicht nachweisbar [vgl. SCHEIBE[2])]. Um aber auch bei den nahezu gesättigten Lösungen (bis 8 mol.) wenigstens die spektrale Lage und die ungefähre Form des Maximums zu gewinnen, wurden die dazu nötigen noch fünf- bis zehnmal kleineren Schichtdicken auf folgende einfache Art erzeugt: Durch Einlage von kleinen Papierringen in die Fassung der Mikroküvetten wurde eine derartige Druckverteilung erreicht, dass beim Anziehen der Schrauben die beiden Teile der 1-μ-Mikroküvette etwas nach innen durchgebogen wurden, so dass der zentrale Teil der Schichtdicke zwischen 1 μ und Null beliebig variiert werden konnte. Durch Serienaufnahmen konnte je ein Stück der Absorptionskurve, das das Maximum umfasste, gewonnen werden. Da die Dicke der ganz dünnen Absorptionsschichten nicht bekannt war, wurden die mit ihrer Hilfe gemessenen Kurvenstücke an die bereits mit den Schichtdicken 1 und 2 μ bei der gleichen Konzentration gemessenen unteren Teile der Absorptionskurven ebenso angesetzt, wie es in der früheren Arbeit[3]) für die mit den Schichtdicken 1 und 2 μ erhaltenen Kurvenstücke beschrieben wurde.

Derartige Messungen wurden ausgeführt bei:

LiJ, $c = 7{\cdot}465$ mol., siehe Fig. 1,
NaJ, $c = 7{\cdot}970$ „ „ „ 2,
KJ, $c = 5{\cdot}235$ „ „ „ 3.

Es zeigte sich nun, dass auch bei den grössten Konzentrationen die spektrale Lage des Maximums unverändert bleibt.

Nach der Lage der Kurven hat es den Anschein, dass das Jodidmaximum in den konzentrierten Lösungen beträchtlich erniedrigt (oder besser verflacht) wird (z. B. um etwa 30% in k bei *LiCl*, 7·5 m). Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Inhomogenität der Schichtdicke, die infolge der Durchbiegung der Quarzteile der Küvette auftritt, eine Verflachung des Maximums vortäuschen muss, die, wie eine Überschlagsrechnung zeigte[4]), unter den vorliegenden Bedingungen 10%

---

[1]) Vgl. I, S. 8. [2]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [3]) Vgl. I, S. 15.
[4]) Die Extinktion in einer nicht planparallelen Schicht ist äquivalent derjenigen eines Lichtstrahls, von dem ein Teil durch eine absorbierende Schicht von einer

in k ausmachen kann. Hierzu kommt noch die Fehlergrenze der Methode (etwa 5%) und schliesslich noch 10% Fehler infolge von zweimaligem Ansetzen von Kurvenstücken[1]). Für diese Maxima ist also eine obere Fehlergrenze von etwa 25% in Rechnung zu setzen, so dass es nicht sicher feststeht, dass ihre Erniedrigung reell ist.

d) Veränderung der Absorption der Jodide (und der Bromide) in konzentrierten Alkalichloridlösungen.

Die verschiedenartigen Veränderungen der Absorptionskurven bei Konzentrationsänderungen der Bromide und Jodide einerseits und der Chloride andererseits veranlasste uns, die Lage der Banden von Jodid (bzw. Bromid) zu untersuchen, das in geringer Menge in konzentrierter Alkalichloridlösung gelöst war; nachdem ein etwaiger Einfluss der Kationen nicht sicher nachweisbar war, lag nämlich die Vermutung nahe, dass das andersartige Verhalten der reinen Chloridlösungen auf einen gegenseitigen Einfluss der Chlorionen selbst zurückzuführen sei. Für diese Auffassung sprachen auch die Befunde von SCHEIBE[2]) über die Ultraviolettverschiebung der Bande des KJ in konzentrierter $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösung.

Die für die Mischlösungen (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 3) erhaltenen Kurven sind in den Fig. 1, 2 und 3 eingezeichnet. Die Lagen der Maxima und die Verschiebungen gegen die entsprechende Bande der reinen, verdünnten Lösung sind in Tabelle 7 zusammengestellt und die $\Delta\lambda$ in Fig. 9 als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen. Die Unsicherheit in der Bestimmung der spektralen Lage des Jodidmaximums beträgt 0·4 mμ [also etwas mehr als bei den schärferen Maxima der Komplexsalzlösungen der früheren Arbeit[3])].

Aus der Tabelle und aus den oben genannten Figuren ist folgendes zu ersehen:

Schichtdicke d_1, und der andere Teil gleichzeitig durch eine solche mit gleichem k, aber von einer Schichtdicke $d_2 \neq d_1$ dringt, wonach schliesslich beide Teile wieder vereinigt werden. Bei Abschätzung der Durchbiegung der Quarzplättchen und des Querschnitts des wirksamen Lichtstrahls kann man mit dem BEER-LAMBERTschen Gesetz den resultierenden scheinbaren Extinktionskoeffizienten k', den man misst, als Funktion der wirklichen Extinktionskoeffizienten k berechnen, und in gleicher Weise irgendein Verhältnis $\frac{k'_1}{k'_2}$ als Funktion von k_1 und k_2, das für die scheinbare Erniedrigung massgebend ist. (Näheres siehe in der Dissertation von W. MENSCHICK, München. 1930.)

[1]) Vgl. I, S. 15. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926.
[3]) Vgl. I, S. 25, Anm. 1.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Mischlösung	λ_{max}	Verschiebung gegen 225·8 mμ
0·896 mol. *LiJ* + 6·502 mol. *LiCl*	221·3 mμ	− 4·5 mμ
0·001542 mol. *LiJ* + 6·503 „ *LiCl*		
0·00868 mol. *LiJ* + 3·540 „ *LiCl*	223·7 mμ	− 2·1 mμ
0·00535 mol. *NaJ* + 4·758 „ *NaCl*	223·2 mμ	− 2·6 mμ
0·00744 mol. *KJ* + 3·547 „ *KCl*	223·4 mμ	− 2·4 mμ
0·806 mol. *NaBr* + 4·268 „ *NaCl*	—	∼ − 1·3 mμ

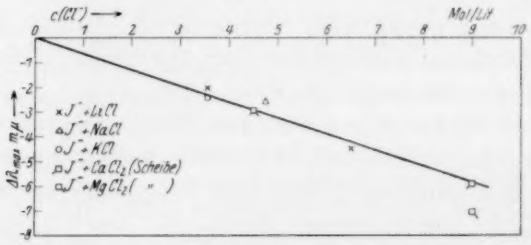

Fig. 9. Verschiebung des Jodidmaximums durch zugesetzte Chloride.

1. In der konzentrierten Chloridlösung erfährt die Absorptionskurve der Jodide und Bromide, in gleicher Weise wie die Absorptionskurve der Chloride selbst, eine Parallelverschiebung nach kürzeren Wellen, welche die Gestalt der Kurven nahezu ungeändert lässt. Die stärkste Abweichung von der Form der Jodidbande in der verdünnten reinen Lösung wurde bei Zusatz von 6 mol. *LiCl* zu 0·001 mol. bzw. 0·9 mol. *LiJ*-Lösung beobachtet und bestand für beide Mischlösungen übereinstimmend (Fig. 1) in einer Verbreiterung, wie sie schätzungsweise einer 2·5 mol. *LiJ*-Lösung entsprechen würde. Die Verschiebung ist beim Jodid grösser als beim Bromid; sie beträgt beim Bromid ungefähr eben so viel, als die Verschiebung der Chloridbande in konzentrierter Chloridlösung bei der entsprechenden Konzentration (vgl. in Tabelle 7 *NaJ*—*NaCl* mit *NaBr*—*NaCl*), beim Jodid dagegen ungefähr doppelt so viel (vgl. Fig. 6 und 9).

2. Die Verschiebung des Jodidmaximums ist ungefähr proportional der Konzentration des zugesetzten Chlorids [vgl. in Tabelle 7 *LiJ*—*LiCl* (3·5 mol.) mit *LiJ*—*LiCl* (6·5 mol.)] — wieder ganz analog dem Verhalten der reinen Chloridlösung —, dagegen unabhängig von der Konzentration des Jodids, wenn der Überschuss an Chlorid gross genug ist.

3. Über einen spezifischen Einfluss der Kationen lässt sich offenbar auch hier nichts aussagen: Die Punkte in der Fig. 9 passen sich gleich gut für die verschiedenen Alkalichloride der intrapolierten Geraden an; anscheinend gilt dies auch für die Verschiebungen in konzentrierten Erdalkalihalogenidlösungen; denn auch die Punkte in Fig. 9, welche den Verschiebungen in konzentrierten $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen [von SCHEIBE[1]) bestimmt] entsprechen, fallen nicht heraus. Aus den beim Wechsel der Kationen auftretenden gegenseitigen Abweichungen kann keine einfache Gesetzmässigkeit abgeleitet werden, um so weniger, als diese Schwankungen nahe an der Fehlergrenze liegen.

4. Die Höhe der Bande erfährt keine merkliche Änderung. Allerdings muss erwähnt werden, dass unsere Methode für die Feststellung einer Erniedrigung oder Erhöhung eines Maximums bei weitem nicht so empfindlich ist, wie für die Feststellung einer Verschiebung (vgl. auch das nächste Kapitel).

VI. Schlussfolgerungen.

a) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

Die Untersuchung der schwachen Absorptionsbanden der Alkalihalogenide im näheren Ultraviolett, die von verschiedenen Autoren (vgl. Tabelle 2, S. 442) gefunden wurden, zeigt, dass diese Banden keineswegs den reinen Alkalihalogeniden angehören. Teils wurde die Abwesenheit selektiver Absorption nach sorgfältiger Reinigung direkt nachgewiesen [für *LiCl*, *NaCl*, *NaBr*, *KBr* und *NaJ* durch HANTZSCH[2]), für *NaCl*, *KCl*, *NaBr* und *NaJ* im voranstehenden Abschnitt dieser Arbeit], teils wurde eine Verunreinigung als Träger der selektiven Absorption sicher festgestellt (J_3^--Bande bei 357 mμ bei *LiJ* und bei den anderen nicht ganz unter Luftabschluss hergestellten Jodiden, vgl. Tabelle 2) oder doch sehr wahrscheinlich gemacht (Absorptionsbande bei 270 mμ, vgl. voranstehenden Abschnitt: Versuche mit Vaseline). Bei den übrigen Alkalihalogeniden weisen die stark voneinander abweichenden Befunde der verschiedenen Autoren über Absorptionsmaxima[3]) (*RbCl*: 260 mμ

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. [2]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926. Siehe auch G. F. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928. [3]) Nur beim *LiBr* stimmt das eine (300 mμ) der beiden von HÜTTIG und KELLER gefundenen Maxima mit dem hier festgestellten (302 mμ) angenähert überein, während das andere nicht bestätigt werden konnte.

nach BRANNIGAN und MACBETH und *CsCl*: 295 mμ nach MÜLLER gegenüber 272 bzw. 273 mμ nach unseren Messungen, vgl. S. 450; *NaJ*: 315 mμ und *RbJ*: 325 mμ nach MÜLLER gegenüber 356 bzw. 355 mμ nach BRANNIGAN und MACBETH), sowie die durchwegs sehr geringe Höhe dieser Banden zweifellos darauf hin, dass es sich auch hier um Verunreinigungen handelt.

Es sind also keinerlei Anzeichen dafür vorhanden, dass diese Banden den Halogenionen selbst angehören oder durch irgendwelche Assoziationsprodukte der Alkalihalogenide in Lösung verursacht werden.

b) Die Veränderungen der Absorptionskurven bei Konzentrationsänderungen und bei Gegenwart von Chlorionen.

Die charakteristischen Unterschiede zwischen reinen Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide, welche die Veränderungen der Absorptionsbanden mit steigender Konzentration aufweisen, wirken sich in zwei verschiedenen Effekten aus: 1. in einer Verbreiterung der Bande, die bei den Jodiden sehr stark, bei den Bromiden schwächer und bei den Chloriden im gemessenen Bereich nicht mehr erkennbar ist, 2. in einer Ultraviolettverschiebung, die umgekehrt bei den Chloriden im gemessenen Bereich so gross ist, dass man sie auch für die oberen Teile der Absorptionskurven und auch für das Maximum erwarten muss, wenn man nicht eine sehr unwahrscheinliche Verschmälerung der ohnedies sehr steilen Chloridbande mit steigender Konzentration annehmen will, während die reinen Jodide bei Steigerung der Konzentration bis zur Sättigung überhaupt keine Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigen. Die Bromide nehmen möglicherweise auch hier wie bei der Verbreiterung eine Mittelstellung ein, doch ist in dieser Richtung, auch hinsichtlich der Chloride, eine Vervollständigung des Bildes durch Ausdehnung der Messungen ins SCHUMANN-Gebiet erforderlich.

In konzentrierten Chloridlösungen findet eine Ultraviolettverschiebung nicht nur der Bande der Chlorionen, sondern auch der Bande von in geringer Menge zugegebenen Brom- bzw. Jodionen statt.

Die Tatsache, dass bei dieser Verschiebung die ursprüngliche Form und Höhe der Jodidbande erhalten bleibt, weist darauf hin, dass die Verschiebung nicht auf ein Gleichgewicht zwischen freien

Ionen und bestimmten Assoziationsprodukten der Anionen und Kationen zurückzuführen ist, etwa in der Art, dass den Assoziationsprodukten ähnliche, aber bei kürzeren Wellen liegende Banden wie den Jodionen zugehören; denn dann müssten alle zwischen den Extremkurven liegenden Kurven als Verschmelzungen der ersteren erscheinen, und es ist anzunehmen, dass hierdurch Form- und Höheänderungen auftreten würden. Derartige Erscheinungen sind deutlich zu erkennen an den Absorptionskurven von HNO_3 von verschiedener Konzentration, wo man ein Gleichgewicht von verschiedenen Formen annehmen muss[1]), und ebenso an den Absorptionskurven von CdJ_2-Lösungen in Alkohol bei verschiedener Konzentration[2]). Weiterhin wäre auch ein systematischer Einfluss des Kations auf den Verschiebungseffekt zu erwarten, wie ihn v. HALBAN und seine Mitarbeiter[1]) bei der Absorptionskurve von Nitratlösungen festgestellt haben. Ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die Verschiebung und auf die Verbreiterung der Banden wurde aber bei den Alkalihalogeniden in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen.

Als Ursache für das Zustandekommen einer Verbreiterung einer Halogenionenbande kommt in erster Linie eine Erhöhung der Dämpfung bei grösseren Konzentrationen in Betracht, wie sie in Gasen, namentlich bei Erhöhung des Druckes (des eigenen oder eines zugesetzten indifferenten Gases) als erhöhte Stossdämpfung auftritt[3]), oder wie sie in Kristallen bei Erhöhung der Temperatur infolge von vergrösserten Schwingungsamplituden der Ionen, also durch gleichzeitige Verkleinerung des Minimalabstands und Vergrösserung des Maximalabstands zwischen den Ionen hervorgerufen wird[4]).

Eine Deutung der Verschiebung der Absorptionsbanden, wie sie bei den Chloriden, vielleicht auch bei den Bromiden auftritt, stösst noch auf grosse Schwierigkeiten. Mit erheblicher Wahrscheinlichkeit lässt sich nur soviel sagen, dass der Grund in einer Veränderung der Abspaltungsarbeit des für die Absorptionsbande verantwortlichen Valenzelektrons infolge der Änderung des Kraftfeldes

[1]) H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. H. v. HALBAN, Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928. Siehe auch K. SCHÄFER, Z. wiss. Phot. **17**, 193. 1918. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 941. 1925. [2]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [3]) Siehe z. B. CHR. FÜCHTBAUER und G. JOOS, Physikal. Z. **23**, 73. 1922. [4]) K. F. HERZFELD, Physikal. Z. **22**, 544. 1921.

innerhalb der Umgebung (also hier der Lösung) zu suchen ist[1]). In diesem Sinne wurden von FAJANS und FRANKENBURGER[2]) die Unterschiede in der spektralen Empfindlichkeit von Silberhalogeniden gedeutet, an denen einerseits Silberionen, andererseits Halogenionen adsorbiert sind. Ferner haben diesen Gedanken HERZFELD und WOLF[3]), FRANCK und SCHEIBE[4]), HILSCH und POHL[5]) mit Erfolg zur Erklärung der Lage von Absorptionsbanden in Lösungen und in Kristallen herangezogen. R. HILSCH und R. W. POHL[5]) haben in gleicher Weise, wie wir bei Mischlösungen, auch bei Mischkristallen von Alkalijodid in -chlorid eine Ultraviolettverschiebung der Jodidbande festgestellt.

c) Zusammenhang mit der Refraktion.

In der Einleitung wurde schon auf die Beziehungen hingewiesen, die zwischen der Refraktion und der Absorption des Lichts bestehen [siehe auch bei SCHEIBE[6])]. Sie sind im wesentlichen enthalten in der klassischen Dispersionsformel, deren Gültigkeit — von einigen Umdeutungen abgesehen — auch unter den andersartigen Voraussetzungen der Quantentheorie erhalten bleibt:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = R = \frac{N_L e^2}{3\pi m}\sum_i \frac{p_i}{\nu_{0i}^2-\nu^2};$$

R = Molrefraktion, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, e bzw. m = Ladung bzw. Masse eines Elektrons, ν_{0i} = Frequenz (Zahl der Schwingungen pro Sekunde) der Eigenschwingung der Elektronen von der Gattung i, ν = Frequenz des einfallenden Lichts, p_i = Zahl der Dispersionselektronen der Gattung i pro Molekül (nach der Quantentheorie ein Mass für die Übergangswahrscheinlichkeit).

Sowohl einem kleinen ν_{0i}, d. h. einer lockeren Bindung und erheblichen Deformierbarkeit als auch einem hohen Wert von p_i entspricht demnach ein hoher Betrag der Molrefraktion. Die von FAJANS und

[1]) Hierauf dürften auch die Unterschiede in der Lage der ersten ultravioletten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide in Kristallen [vgl. R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik, **59**, 812. 1930] einerseits und in wässerigen Lösungen andererseits zurückzuführen sein. [2]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Ch. **105**, 273. 1923. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Ch. **105**, 329. 1923. [3]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik **78**, 52. 1925. K. L. WOLF, in H. GEIGER und K. SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 630. [4]) J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 22. 1928. [5]) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57**, 145. 1929. [6]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1332. 1926.

Mitarbeitern[1]) beobachteten Änderungen der Refraktion bei steigenden Konzentrationen müssten sich also zurückführen lassen auf entsprechende Änderungen von ν_{0i}, d. h. der spektralen Lage des Absorptionsmaximums oder auf Änderungen von p_i, die sich in Änderungen der Höhe und der Breite der Absorptionsbande auswirken sollten.

Nun bestehen im Falle der Refraktion die Effekte bei den Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden in einer Verminderung der Refraktion mit steigender Konzentration, deren Stärke im grossen und ganzen zunimmt, in der obigen Reihenfolge der Anionen und bei Variation der Kationen von *Cs* zu *Li*. Wollte man nun diese Effekte allein auf das von uns beobachtete Verhalten der spektralen Lage des Absorptionsmaximums zurückführen, so würde man auf Widersprüche mit der Dispersionsformel stossen.

Denn bei den Jodiden haben wir ja in dieser Hinsicht überhaupt keine Änderung feststellen können, d. h. eine etwaige Veränderung für eine 8 norm. *NaJ*-Lösung gegenüber einer unendlich verdünnten Lösung kann höchstens 0·4 mμ betragen, was nach der Dispersionsformel einer maximalen Änderung der Refraktion $0{\cdot}75\,^0/_{00}$ entsprechen würde, während die für eine gleich konzentrierte *NaJ*-Lösung von GEFFCKEN[2]) tatsächlich gefundene Änderung $12{\cdot}5\,^0/_{00}$ beträgt.

Bei den Chloriden entspricht andererseits einer vermutlichen Verschiebung des Maximums für eine 10·8 norm. *LiCl*-Lösung um 4·5 mμ nach Ultraviolett (vgl. Tabelle 4, S. 454) eine Erniedrigung der Refraktion um $5{\cdot}2\,^0/_{00}$, während tatsächlich KOHNER[3]) für eine gleich konzentrierte *LiCl*-Lösung eine Verminderung der Refraktion um $17{\cdot}7\,^0/_{00}$ beobachtet hat.

Keinesfalls lässt sich weiterhin der bei der Refraktion festgestellte Einfluss der Kationen (vgl. die Einleitung) auf die von uns gefundenen Verschiebungen zurückführen.

Was schliesslich die Verbreiterung der Jodid- und Bromidbande mit steigender Konzentration anbelangt, so müsste sie zu einer kleinen Erhöhung der Refraktion um etwa $2\,^0/_{00}$ für die konzentrierteste Jodidlösung führen.

Es bleiben somit zwei Möglichkeiten übrig:

1. ist zu berücksichtigen, dass die gemessene erste ultraviolette Absorptionsbande nur für einen Teil der Refrak-

[1]) Loc. cit. (auf S. 439). [2]) W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929.
[3]) H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1928.

tion verantwortlich ist. Zum endgültigen Vergleich von Refraktions- und Absorptionsmessungen ist daher noch die Ausdehnung der Absorptionsmessungen auf einen weit grösseren Spektralbereich erforderlich;

2. kann es sich bei der Änderung der Refraktion auch um die Folge einer Änderung der Bandenhöhe, also der Grösse p_i handeln. Leider ist unsere Methode für die Entscheidung dieser Frage zu ungenau[1]); denn bei der Bestimmung der Höhe des Maximums in konzentrierten Lösungen müssen wir eine allzu grosse Fehlergrenze von mehr als 15% mit in Kauf nehmen (vgl. die Ausführungen auf S. 458), welche einen ebenso grossen Fehler für die daraus nach der Dispersionsformel zu berechnenden Änderungen in der Molrefraktion bedingt.

Es ist daher auch durchaus möglich, dass der individuelle Einfluss der Kationen auf den Gang der Refraktion mit steigender Konzentration sich in der Extinktionskurve in einer kleinen spezifischen Erniedrigung oder Erhöhung des Bandenmaximums auswirkt, die innerhalb der Fehlergrenze unserer Methode liegt, während ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die spektrale Verschiebung und auf die Verbreiterung ja mit der Methode hätte festgestellt werden müssen.

Auf jeden Fall ist es sehr bemerkenswert, dass sich der Einfluss der Chlorionen auf die Absorption der gleich geladenen Jod- (bzw. Brom-)Ionen trotz der zwischen ihnen herrschenden Abstossung stärker bemerkbar macht, als ein etwa vorhandener Einfluss der Kationen. Es sind deshalb im hiesigen Laboratorium auch refraktometrische Messungen an Lösungen gemischter Elektrolyte in Aussicht genommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Absorptionskurven wässeriger Lösungen der sorgfältig gereinigten Alkalihalogenide:

LiCl, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl*,
LiBr, *NaBr*, *KBr*,
LiJ, *NaJ*, *KJ*

bei verschiedenen Konzentrationen von der Sättigung bis zu starker Verdünnung im Ultraviolett bis zu 200 mμ gemessen, ferner die Absorptionskurven von einigen Jodidlösungen (und von *NaBr*) bei Gegenwart von Chlorid in grosser Konzentration.

[1]) Eine Ausmessung der Erhöhung oder Erniedrigung der Maxima mit einer hierfür geeigneteren photoelektrischen Methode ist geplant.

2. Die von verschiedenen Autoren gefundenen kleinen Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett $>250\ m\mu$, deren Höhe nur etwa $^1/_{100\,000}$ der Höhe der grossen Banden im entfernteren Ultraviolett beträgt, rühren von Spuren von Verunreinigungen her; auf den älteren Befunden fussende theoretische Betrachtungen entbehren daher einer genügenden experimentellen Grundlage.

3. Mit steigender Konzentration erfolgt eine der Konzentration proportionale Ultraviolettverschiebung der Chloridbande, eine schwache Verbreiterung — also eine scheinbare Rotverschiebung des langwelligen Astes — der Bromidbande an ihrem Fuss, sowie eine starke, der Konzentration nicht proportionale Verbreiterung der Jodidbande. Das Maximum der letzteren wird bis zu den grössten Konzentrationen nicht verschoben.

4. Bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorionen wird die Jodidbande (und auch die Bromidbande) proportional der Chlorionenkonzentration nach Ultraviolett verschoben.

5. Die Kationen haben auf die spektrale Lage und auf die Verschiebung der Banden keinen merklichen spezifischen Einfluss.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. Fajans, der die vorliegende Untersuchung angeregt hat, für das ihrer Durchführung freundlichst entgegengebrachte Interesse.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch die Überlassung von Apparaten und die Zuwendung von Mitteln die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie AG., Abt. Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. Eggert, für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Zur Struktur der *B*-Cellulose.

Von

J. Eggert und F. Luft.

(Aus dem Wissenschaftlichen Zentral-Laboratorium der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie AG., Agfa.)

(Eingegangen am 11. 3. 30.)

Die *B*-Cellulose zeigt im gequollenen Zustand das Bild eines amorphen Körpers, getrocknet gibt sie das Diagramm der Cellulose. Beim Trocknen eines deformierten gequollenen Präparats entsteht eine Orientierung, und zwar stellt sich — mehr oder weniger leicht und vollkommen — die Ebene (1 0 1) in die verschieden gewählten Dehnungsrichtungen ein.

Das Erscheinen der Mitteilungen der Herren MARK und v. SUSICH „Über den Bau des kristallinen Anteils der Cellulose. III“ [1]) veranlasst uns, über einige unabhängig hiervon ausgeführte Strukturuntersuchungen an *B*-Cellulose zu berichten. Von den zwei vorliegenden Präparaten [2]), die uns Herr Prof. ERICH SCHMIDT, München, liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, zeigte das eine (I) eine lamellare horizontale Schichtung; die einzelnen Lamellen liessen sich verhältnismässig leicht voneinander trennen. Innerhalb der Lamellarebene war eine mit blossem Auge schwach sichtbare Vorzugsrichtung vorhanden. Ein zweites Präparat (II) zeigte diese lamellare Struktur nicht; aus diesem anscheinend vollständig homogen gebildeten Präparat liessen sich leicht Fäden abziehen.

Die Präparate wurden unter Wasser oder Alkohol aufbewahrt und zeigten im feuchten Zustand ein gallertartiges Aussehen. Beim Trocknen wurde ein durchscheinendes farbloses Produkt erhalten, das jedoch unter Wasser oder Alkohol nicht wieder aufquoll.

Wir stellten uns aus einem Block von Präparat I durch Abheben bzw. Ausbohren (mit einem Korkbohrer) Fäden bzw. Zylinder her, die die Beschaffenheit der Substanz in drei aufeinander senkrecht stehen-

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **4**, 431. 1929. [2]) Zur Herkunft der Präparate teilen uns die Herren Professoren E. SCHMIDT und H. SCHNEGG folgendes mit: Die *B*-Cellulose wird aus Rohrzucker mit Hilfe des Bakterium xylinum dargestellt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch zweimalige Einwirkung von $^1/_5$ norm. wässeriger Chlordioxydlösung und 2%igem Natriumsulfit gereinigt (vgl. E. SCHMIDT und G. MALYOTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1835. 1924). Der Unterschied zwischen Präparat I und II ist durch die Art des Wachstums bedingt.

den Richtungen zum Ausdruck bringen sollten, nämlich einmal in der angedeuteten Vorzugsrichtung innerhalb der Lamellarebene („längs"), zweitens senkrecht zu dieser Richtung innerhalb der Lamellarebene („quer") und drittens senkrecht zur Lamellarebene („tief"). Von Präparat II untersuchten wir einen abgezogenen Faden („längs") und einen in senkrechter Richtung hierzu ausgebohrten Zylinder („tief"). (Wir begnügten uns hierbei aus den oben erwähnten Gründen mit einer Bohrrichtung.) Die erhaltenen Präparate wurden schliesslich noch sämtlich in feuchtem Zustand in Richtung ihrer jeweiligen Längsachse durch Dehnen und Walzen deformiert. Die Durchstrahlung erfolgte senkrecht zur Längsachse, im Fall I „längs" und „quer" speziell senkrecht zur Lamellarebene.

Die Identifizierung der Linien der Röntgendiagramme erfolgte durch den Vergleich der Messergebnisse, die Cellulose- bzw. *B*-Cellulosepräparate bei gleichzeitiger Aufnahme eines Aluminiumdrahtes geliefert hatten.

Die entsprechenden Aufnahmen der Präparate I und II waren qualitativ identisch, jedoch zeigten sich insofern Verschiedenheiten, als die Aufnahmen der Substanz I in kürzerer Zeit erhalten werden konnten und sich durch schärfere Linien auszeichnen. Wir begnügen uns daher im folgenden mit den Angaben von Präparat I.

Die feuchten Substanzen ergaben bei der Röntgenuntersuchung im unbeanspruchten und im gestreckten Zustand das Diagramm eines amorphen Körpers.

Dagegen zeigten alle trockenen Präparate (wie bei MARK und v. SUSICH) die Linien des Cellulosediagramms mehr oder weniger ausgeprägt (siehe unten). Die trockenen Präparate konnten durch nachträgliche Behandlung mit Wasser oder Alkohol nicht wieder in den amorphen Zustand übergeführt werden in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Tatsache, dass die einmal verhornten Produkte nicht wieder aufquellen.

Wurden die nicht deformierten und getrockneten Präparate „längs" und „quer" aufgenommen, so zeigte sich, dass die unten näher beschriebene Orientierung bereits schwach vorlag. Es ist anzunehmen, dass das Fädchen, das im Präparathalter eingespannt getrocknet wurde, infolge der beim Trocknungsprozess erfolgenden Volumenveränderung deformiert worden ist; dagegen zeigte das im feuchten Zustand nicht deformierte, aber unter gleichen Bedingungen getrocknete Präparat „tief" noch keine ausgesprochene Orientierung.

Bei den in feuchtem Zustand gedehnten und dann getrockneten Präparaten „längs" und „quer" erhielten wir dagegen eine ausgeprägte Orientierung, und zwar in beiden Fällen praktisch das gleiche Bild, ein sehr schwaches Auftreten von (1 0 1) und äquatoriale Verstärkung von (1 0 1) und (0 0 2). Unsere Aufnahmeart dürfte hier identisch sein mit dem Fall „*s*" von MARK und v. SUSICH. Die Ergebnisse sind dementsprechend hier die gleichen. Die Unabhängigkeit der Ausbildung einer bestimmten Orientierung von der Dehnungsrichtung — wodurch sich ja nur die beiden Präparate „längs" und „quer" unterscheiden — zeigt, dass sich die Mehrzahl der Teilchen bei der Dehnung innerhalb der Lamellarebene, vielleicht verschieden leicht, stets in die gewählte Dehnungsrichtung einstellt. Das Diagramm des gedehnten und getrockneten Präparats „tief" lässt erkennen, dass sich die Teilchen in derselben Art zur Dehnungsrichtung einstellen, da wiederum die gleichen Schwächungen und Verstärkungen wie oben auftreten. Jedoch sind hierzu stärkere Verschiebungen und daher auch stärkere Deformationen erforderlich als für die Präparate „längs" und „quer"; die bei der Trocknung auftretende Spannung z. B. ist offenbar noch zu gering, um eine ausgesprochene Orientierung zu bewirken (siehe oben).

Unsere Versuche zeigen somit, dass sich die Teilchen der getrockneten *B*-Cellulose bei Beanspruchung in irgendeiner beliebigen Richtung stets mehr oder weniger leicht und vollständig so einstellen, dass die gleiche Ebene die gleiche Lage zur Dehnungsrichtung besitzt; unsere Aufnahmen stehen mit der Annahme von MARK und v. SUSICH im Einklang, dass die Ebene (1 0 1) in die Dehnungsrichtung zu liegen kommt.

Die Ausbildung einer Kristallstruktur in getrocknetem Zustand weist darauf hin, dass diese bei dem feuchten Präparat bereits vorgebildet vorliegt und nur durch die Quellung verdeckt wird. Die Güte dieser Ausbildung ist, wie die Unterschiede zwischen Präparat I und II zeigen, abhängig von der Art des Wachstums. Präparat I enthält eine grössere Menge des (in trockenem Zustand) kristalliner Anteils und die Micelle dieses Produkts sind grösser als bei Präparat II. Dieser Unterschied kommt schon rein äusserlich darin zum Ausdruck, dass I eine lamellare Schichtung erkennen lässt, II dagegen völlig homogen erscheint.

Zur Theorie der Kondensation und Adsorption.

Von

N. Semenoff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 30.)

Die Arbeit betrifft zunächst eine Theorie der kritischen Kondensationstemperatur, wobei die Vorstellung von „flachen" (zweidimensionalen) gasförmiger und flüssiger Phasen in der adsorbierten Schicht zugrunde liegt. Es werden einige Schlussfolgerungen gebracht, welche mit der Adsorptionstheorie in Zusammenhang stehen.

Die Resultate von ADAMS[1]) über das Verhalten der monomolekularen Schichten der Fettsäuren auf der Oberfläche des Wassers haben gezeigt, dass diese Schichten dem „zweidimensionalen" oder „flachen" Gas ganz analog sind.

Dieses Gas übt einen bestimmten Druck π aus, der auf die Längeneinheit bezogen werden muss. Bei kleinen Oberflächenkonzentrationen befinden sich die adsorbierten Molekeln weit voneinander und es besteht zwischen dem Druck π und der vom Mol des adsorbierten Stoffes eingenommenen Fläche s die folgende Beziehung: $\pi s = RT$. Diese Beziehung stellt das zweidimensionale Analogon des BOYLE-CHARLESschen Gesetzes für dreidimensionale Gase dar. Bei grösseren Konzentrationen fangen die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekeln zu wirken an und es bildet sich endlich ein kondensierter Film oder eine zweidimensionale Flüssigkeit. FRUMKIN[2]) hat zum ersten Male die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS auf die aus Lösungen durch eine flüssige Oberfläche adsorbierten Molekeln angewandt. Die Anzahl der adsorbierten Molekeln vergrössert sich gesetzmässig mit Erhöhung der Konzentration der Lösung und bei einer bestimmten Konzentration bildete sich auf der Oberfläche „die flüssige zweidimensionale Phase", die mit einer sprungweisen Erhöhung der Adsorption verbunden ist, was sich in einem scharfen Knick der Oberflächenspannungskurve äusserte.

Unser zweidimensionales Gas verhält sich also ähnlich wie ein gewöhnliches dreidimensionales Gas, und es muss sich daher der VAN DER WAALSschen Gleichung fügen.

[1]) ADAMS, Pr. Roy. Soc. 1920–1928. [2]) FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **116**, 466. 1925.

Was die Adsorption der Gase und Dämpfe durch feste Oberflächen betrifft, so hat seit langem die Meinung geherrscht, dass die adsorbierten Molekeln mit der Oberfläche fest verbunden und praktisch unbeweglich seien.

Durch die VOLMERschen[1]) Versuche wurde diese Vorstellung zerstört und es erwies sich dabei, dass die durch die feste Oberfläche adsorbierten Molekeln sich längs der Oberfläche intensiv bewegen. Daraus folgt, dass auch hier die adsorbierte Schicht ein zweidimensionales Gas darstellt. VOLMER[2]) stellt für diese die Zustandsgleichung in der Form $\pi(s-\beta)=RT$ auf. Diese Gleichung ist derjenigen von VAN DER WAALS analog; nur das Glied $\frac{a}{v^2}$ fehlt, welches die Anziehung zwischen den Molekeln darstellt. Es ist aber unzweifelhaft, dass bei genügend grossen Konzentrationen diese Anziehungskräfte berücksichtigt werden müssen, und es wird dabei die allgemeine Zustandsgleichung der adsorbierten Phase die Gestalt der VAN DER WAALSschen Gleichung haben.

Wir können also folgende Zustandsgleichung schreiben:

$$\left(\pi+\frac{a}{s^2}\right)(s-\beta)=RT.$$

Bei Vergrösserung von π können wir die „flache" Flüssigkeitsbildung erreichen und die ganze adsorbierte Schicht wird dabei in zwei Phasen — in eine flache Flüssigkeit und in einen „flachen" gesättigten Dampf zerspalten[3]).

In erster Annäherung wird der Druck dieses gesättigten „flachen" Dampfes durch folgende Formel bestimmt:

$$\pi=ae^{-\frac{\Delta}{RT}}, \qquad (1)$$

wo a eine gewisse Konstante, T die absolute Temperatur und Δ die „flache" molare Verdampfungswärme bedeuten.

Die „flache" Flüssigkeit wird sich um so leichter bilden, je grösser die zwischen den Molekeln herrschenden Anziehungskräfte sind. Diese Kräfte sind bei den Metallatomen besonders gross und darum können

[1]) VOLMER, Z. physikal. Ch. **119**, 56. 1926. [2]) VOLMER, Z. physikal. Ch. **115**, 203. 1925. [3]) In seinem Buch über Gasadsorption stellt HÜCKEL auch die Frage nach der Möglichkeit einer „flachen" flüssigen Phase. Er behauptet aber, dass diese Erscheinung experimentell niemals beobachtet wurde und gibt dafür gewisse Erklärungen, welche den von mir am Ende dieses Artikels gegebenen analog sind. Wie aus dem Weiteren zu ersehen ist, ist die HÜCKELsche Behauptung im allgemeinen unrichtig.

wir erwarten, dass die Bildung der „flachen" flüssigen Phase gerade bei Adsorption der Metalldämpfe besonders leicht stattfindet. In der Tat erhalten wir in diesen Fällen die Bildung der „flachen" Flüssigkeit, und das zeigt sich in der Erscheinung, welche von WOOD[1]) und KNUDSEN[2]) entdeckt und die kritische Temperatur der Kondensation genannt wurde. Wie bekannt, besteht diese Erscheinung darin, dass ein Metalldampfstrom beim Zusammentreffen mit einer abgekühlten Oberfläche gar nicht kondensiert wird, wenn die Temperatur der Oberfläche höher als ein gewisses T_w ist; jedes Molekel wird dabei von der Oberfläche reflektiert. Wenn aber die Temperatur der Oberfläche niedriger als T_w ist, so wird keine auf die Oberfläche fallende Molekel reflektiert; sie klebt gleichsam an der Stelle der Oberfläche, auf welche sie trifft und die vollständige Kondensation des Metalldampfes geht in Form einer dicken und gleichmässigen Schicht vor sich. Wir verzeichnen zwei merkwürdige Tatsachen:

1. Der gesättigte Dampfdruck bei der Temperatur T_w ist um das Vielfache kleiner als der Druck im Metallstrom; daraus folgt, dass die Kondensation erst bei sehr grossen Übersättigungen möglich wird.

2. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur geschieht der Übergang von der vollständigen Reflexion der Molekeln zum vollständigen Haften merkwürdig scharf.

Wir haben eine ganz bestimmte kritische Temperatur T_w. Diese Tatsache wurde durch die Versuche von CHARITON und von mir[3]) besonders klar bewiesen. Legt man einen erhitzten mit Cadmium bedeckten Platindraht gegenüber einen Kupferstreifen längs dessen ein Temperaturgefälle erzeugt wird, so erhält man eine sehr scharfe Grenze zwischen dem oberen, ganz sauberen Teil des Streifens und dem unteren, der mit einer dicken glänzenden Schicht des kondensierten Cadmiums bedeckt ist.

Es folgt weiter aus diesen Versuchen, dass die kritische Temperatur T_w keine bestimmte Konstante ist, sondern von der Dichte oder, was dasselbe ist, von dem Druck p des Dampfstroms abhängt.

Diese Beziehung wurde durch die Versuche von ESTERMANN[4]) quantitativ festgestellt, der zu folgender Formel gelangte:

$$p = A e^{-\frac{B}{T_w}}. \qquad (2)$$

[1]) WOOD, Phil. Mag. **32**, 365. 1916. [2]) KNUDSEN. Ann. Physik **50**, 472. 1916. [3]) CHARITON und SEMENOFF, Z. Physik **25**, 287. 1924. [4]) ESTERMANN, Z. Elektrochem. **31**, 441. 1925.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass wir mit gleichem Recht von einer kritischen Temperatur T_w der Kondensation bei gegebenem Dampfdruck, wie von einem kritischen Druck p_w bei gegebener Temperatur sprechen können.

Die Formel (2) wurde von FRENKEL[1]) theoretisch ermittelt. Er ging von der Vorstellung der Doppelmolekeln (Duplex) aus, welche sich von Zeit zu Zeit auf der Oberfläche bilden und deren Stabilität viel grösser ist, als die der Bindung einzelner Molekeln mit der Oberfläche. Zwecks mathematischer Vereinfachung betrachtet diese Theorie nicht die Bildung von Drillingen (Triplex), Vierlingen (Quadruplex) usw.

Es scheint mir, dass diese Theorie viel einfacher, exakter und klarer gestaltet werden kann, wenn wir die Vorstellung der oberflächlichen flüssigen Phase einführen, deren theoretische Möglichkeit im Anfang dieses Aufsatzes diskutiert wurde.

Der Weg von FRENKEL ist ein kinetischer Weg, mein Weg ist statisch.

In kinetischer Weise könnte man auch die Kondensation eines Dampfes im Volumen eines Gefässes behandeln. Diese Behandlungsweise ist aber zu kompliziert und für die Bestimmung des resultierenden Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Dampf unnötig. Man kann vielmehr, um den Dampfdruck zu bestimmen, direkt von diesem Gleichgewicht ausgehen, d. h. alle Zwischenprodukte der Kondensation, zweifach, dreifach usw. assoziierte Moleküle, die auch gewöhnlich unstabil sind, ausser acht lassen.

Dasselbe kann man auch für das Gleichgewicht im zweidimensionalen Fall tun. Das Ergebnis muss natürlich jedenfalls näherungsweise mit demjenigen der FRENKELschen Theorie übereinstimmen. Der Unterschied besteht nämlich nur darin, dass die FRENKELsche gleichseitige Bindung eines Atoms mit einem anderen durch die Bindung dieses Atoms mit dem schon fertig liegenden Kondensat ersetzt wird.

Bezeichnen wir mit p den Druck des Gases im Raum und mit n die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Molekeln, so haben wir gemäss der LANGMUIRschen Grundgleichung der Adsorption

$$p = \frac{Cne^{-\frac{U}{RT}}}{1 - n\sigma}, \tag{3}$$

wo U die Adsorptionswärme, σ der Querschnitt der adsorbierten Molekel, C eine bestimmte Konstante bedeuten. Der Flächendruck π

[1]) FRENKEL, Z. Physik **26**, 117. 1924.

des adsorbierten Gases ist proportional n. Wir können also diese Gleichung folgendermassen schreiben:

$$p = \frac{C' \pi e^{-\frac{U}{RT}}}{1 - C'' \pi}, \tag{4}$$

wo C' und C'' bestimmte neue Konstanten sind.

Steigern wir p, so vergrössern wir gleichzeitig π. Bei einem bestimmten Druck $p = p^*$ erreicht π die Grösse π^*, die dem gesättigten „flachen" Dampfdruck bei gegebener Temperatur entspricht. Dabei tritt die „flache" flüssige Phase in Erscheinung. Bei weiterer Zufuhr von Gas wird der Druck p keine weitere Steigerung erleiden, es wird lediglich eine Vergrösserung der „flachen" flüssigen Phase eintreten, bis die ganze adsorbierende Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht der „flachen" Flüssigkeit bedeckt sein wird.

Wir haben also:

$$p^* = \frac{C' \pi^* e^{-\frac{U}{RT}}}{1 - C\pi}, \tag{5}$$

da $\pi^* = a e^{-\frac{\Delta}{RT}}$ ist und π^* für Metalldämpfe wahrscheinlich sehr klein und folglich auch $n\sigma$ gegenüber Eins sehr gering ist, so können wir die Formel (5) mit genügender Genauigkeit folgendermassen schreiben:

$$p^* = D e^{-\frac{U+\Delta}{RT}}. \tag{6}$$

Bei $p < p^*$ haben wir auf der Oberfläche nur die gasförmige „flache" Phase. Bei $p = p^*$ erhalten wir ebenfalls eine flüssige „flache" Phase. Für Metalldämpfe ist p^* viel grösser als der gewöhnliche Druck p_g des gesättigten Dampfes über einem massiven Metallstück. Es wird darum zwischen dem räumlichen Druck p^* und der monomolekularen Schicht der „flachen" Flüssigkeit bei $p = p^*$ kein Gleichgewicht bestehen. Die Kondensation wird darum von selbst fortschreiten und es werden sich zweimolekulare, dreimolekulare usw. Metallschichten bilden, bis sich eine dicke massive Schicht ergeben wird und der Druck p allmählich den Druck p_g erreicht haben wird. Wir kommen also zu folgendem Schluss. Wenn der äussere Druck p kleiner als p^* ist, so findet keine Kondensation statt, obgleich p grösser als p_g ist. Wenn p grösser als p^* ist, so geht eine vollständige Kondensation vor sich. Der kritische Druck ist nach der Formel (6) stark von der Temperatur abhängig. Wir erhalten also eine vollständige Erklärung der Erscheinung der kritischen Kondensationstemperatur und unsere Formel fällt mit derjenigen zusammen, die

von FRENKEL theoretisch und von ESTERMANN experimentell gefunden wurde. Wir haben bis jetzt angenommen, dass die adsorbierende Oberfläche vollständig homogen ist. Wie die TAYLORschen Versuche zeigen, muss diese Voraussetzung in vielen Fällen als unrichtig betrachtet werden.

Die Oberfläche besteht gewöhnlich aus verschiedenen Bezirken, die bezüglich ein und desselben Gases eine verschiedene Adsorptionsenergie U besitzen.

Wenn der grösste Teil der Oberfläche ungefähr den gleichen Wert von U hat, so gibt es doch sehr kleine Bezirke, welche ein viel grösseres U haben.

Der kritische Druck p^* ist für diese Bezirke viel kleiner und die kritische Kondensationstemperatur T_w viel höher als für die ganze übrige Oberfläche. Es kommt daher vor, dass sich bei Temperaturen, die viel höher als T_w sind, an einigen Stellen der Oberfläche die „flache" Flüssigkeitsphase bildet; an diesen Stellen beginnt der Kondensationsprozess (vgl. POLANYI)[1]). Wir erhalten auf diese Weise die Erklärung des von KNUDSEN und VOLMER entdeckten Phänomens der Bildung von Kristallisationszentren und des Wachsens einzelner Kristalle an einigen Stellen der Oberfläche bei Temperaturen, die höher als die kritische Kondensationstemperatur sind.

Wir möchten noch bemerken, dass im „flachen" Gas die Erscheinung der Übersättigung möglich ist. Dabei wird der beobachtete kritische Wert T_w grösser als der theoretische, welcher aus dem Begriff des Gleichgewichts erhalten wurde.

Bei der weiteren Entwicklung dieser Gedanken gelangte ich zu einigen Resultaten aus dem Gebiet der Adsorptionslehre.

Der Dampfdruck p im Raume über der monomolekularen „flüssigen" Phase wird durch die Formel (6) gegeben. Der Druck p^* als Funktion der absoluten Temperatur T ist durch die Kurve 1 der Fig. 1 dargestellt. Eine solche Kurve über dem zusammenhängenden Metallstück entspricht der Formel $p_g = F e^{-\frac{Q}{RT}}$, wo Q die gewöhnliche Verdampfungswärme bedeutet. Die Kurve 2 der Fig. 1 stellt den Dampfdruck p_g als Funktion von T dar, wenn $Q > U + \Delta$ ist.

Daraus folgt, dass, obgleich p^* bei niedriger Temperatur grösser als p_g ist, die Beziehung bei genügend hohen Temperaturen wechselt und p_g grösser als p^* wird.

[1]) POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 562. 1929.

Wir sehen also, dass eine Inversionstemperatur T_i existiert, welche die Gebiete, wo $p^* > p_g$ ist, von derjenigen, wo $p^* < p_g$ ist, scheidet. Die punktierten Linien entsprechen den Dampfdruckkurven über den zweimolekularen (p_2), dreimolekularen (p_3) usw. Metallschichten.

Im Gebiet $T < T_i$ werden alle Erscheinungen gerade so vor sich gehen, wie es früher auseinandergesetzt wurde — mit steigendem p von Null bis p^* haben wir in voller Übereinstimmung mit der LANGMUIRschen Gleichung eine allmähliche Vergrösserung der von der Oberfläche adsorbierten Gasmenge q. Wir haben dabei auf der Oberfläche nur die „gasförmige flache Phase". Erreicht aber p den Wert p^*,

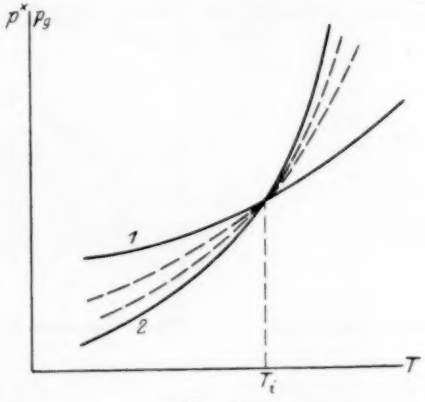

Fig. 1.

so bildet sich eine flüssige flache Phase, welche sehr rasch die ganze Oberfläche bedeckt und dann setzt ein stürmischer Kondensationsvorgang ein, der mit der Erniedrigung des äusseren Druckes p vom Wert p^* bis p_g verknüpft ist. Der ganze Prozess kann durch die Isotherme $abcd$ der Fig. 2 veranschaulicht werden, wo q das absorbierte Gas oder die Dampfmenge, und p den äusseren Druck bedeuten. Im Gebiet $T > T_i$ und $p < p^*$ spielt sich alles wie bei $T < T_i$ ab. Wir erhalten die normale LANGMUIRsche Adsorption bei $p < p^*$ und die Bildung der „flachen flüssigen Phase" bei $p = p^*$, die mit einem Sprung im Diagramm qp (absorbierte Gasmenge und äusserer Druck) verknüpft ist. Der Teil abc der Adsorptionsisotherme der Fig. 3 ist dem Teil abd der Fig. 2 analog.

Bei $p > p^*$ ist aber der Verlauf der Erscheinung im Falle $T > T_i$ ein ganz anderer als bei $T < T_i$. Bei $T > T_i$ war die monomolekulare flüssige Phase instabil, weil dort der Druck $p^* > p_g$ war und bei $p > p^*$

eine stürmische Kondensation vor sich ging. Bei $T > T_i$ ist $p_g > p^*$ und darum ist die monomolekulare flüssige Phase stabil. Bei weiterer Erhöhung des äusseren Druckes beginnt die Bildung einer zweiten Schicht, und bei $p = p_2$ haben wir eine stabile bimolekulare adsorbierte Schicht, bei $p = p_3$ eine dreimolekulare usw. Nur bei $p \cong p_g$ geht ein wahrer Kondensationsvorgang vor sich. Der ganze Prozess bei $T > T_i$ wird durch Fig. 3 veranschaulicht.

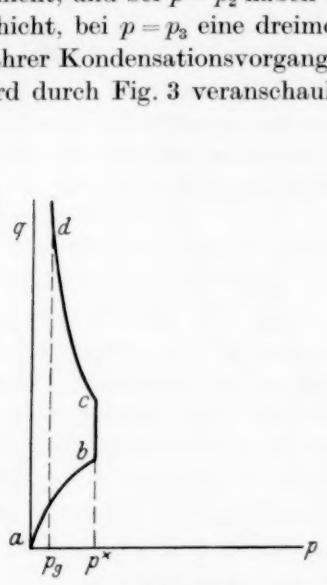

Fig. 2.

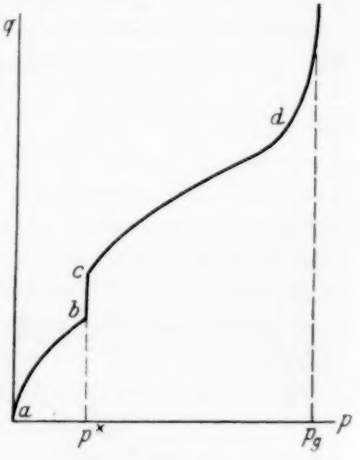

Fig. 3.

Es sei bemerkt, 1. dass nur bei $T > T_i$ und $p^* < p < p_g$ die polymolekulare Adsorption vorhanden ist, deren Möglichkeit durch POLANYI theoretisch begründet wurde, 2. dass bei $T > T_i$ die Adsorptionsisotherme bei $p = p^*$ einen plötzlichen Sprung erleiden muss. Das experimentelle Fehlen eines solchen Sprunges kann durch folgende Ursachen erklärt werden.

1. Die Adsorptionsisothermen erhalten wir gewöhnlich für Gase und sehr flüchtige Dämpfe, bei denen die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekeln sehr schwach sind. Dabei ist die Konstante a der Gleichung

$$\left(\pi + \frac{a}{s^2}\right)(s - p) = RT$$

sehr klein und schon bei sehr niedrigen Temperaturen wird die „flache" Verflüssigung unmöglich (die flache kritische Temperatur ist sehr niedrig). Auch in dem Falle, dass eine Verflüssigung möglich ist, wäre der Druck p^* und folglich π^* so hoch, dass der Unterschied zwischen

der (flachen) Dichte der „flachen" Flüssigkeit und des „flachen" Dampfes ganz unbedeutend wird und die Grösse des Sprunges sich praktisch auf Null reduziert.

2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Genauigkeit der Adsorptionsmessungen ungenügend ist, um den Sprung zu konstatieren.

3. Wenn die Oberfläche inhomogen ist und die Bildung der flachen Flüssigkeit an verschiedenen Orten bei verschiedenem p stattfindet, so wird der erwähnte Sprung gemildert und zeigt sich nur in einigen Anomalien im Verlauf der Adsorption. Neue genauere Versuche sind nötig, um diese Erscheinung zu erhalten.

Leningrad, Physikal.-Techn. Laboratorium, physikal.-chem. Abt.
November 1929.